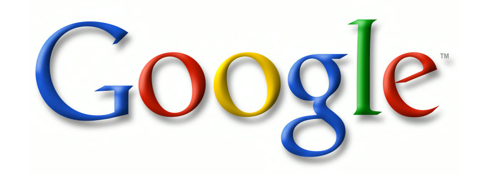
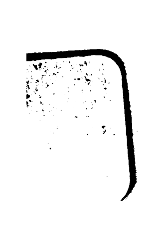






333

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1853.

PARIS.—IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, nº 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. ARAGO, CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE,
BOUSSINGAULT, REGNAULT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XXXIX.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,

RUE DU JARDINET, N° 12.

1853.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

ACTION DE LA CHALEUR

SUR

L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT,
Préparateur de Chimie au Collége de France.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 7 mars 1853.

D'après les observations de M. Regnault et celles de M. Bouchardat, la chaleur, entre certaines limites de température, paraît agir sur l'essence de térébenthine et la modifier dans sa constitution sans en altérer tout d'abord la composition.

M. Regnault, en effet, a vu l'essence maintenue en ébullition en vase clos sous une pression de plusieurs atmosphères se modifier, se transformer, au moins partiellement, en un liquide à point d'ébullition voisin de 300 degrés.

M. Bouchardat a reconnu que l'essence distillée sur de la brique pilée, c'est-à-dire dans des conditions de surchauffe,

s'altère profondément : son odeur et sa densité changent ; son pouvoir rotatoire subit une diminution considérable.

Ces divers phénomènes paraissent dus à une transformation isomérique du carbure. Des faits analogues ont été souvent signalés dans l'étude des matières organiques : souvent une substance soumise à l'action de la chaleur se modifie, soit par surchauffe, soit par distillation, et cela tout en conservant sa composition primitive. C'est ainsi que la surchauffe transforme le phosphore blanc en phosphore rouge, le styrol en métastyrol ; c'est ainsi que la distillation du phosphore rouge et de ses sulfures, du métastyrol, reproduit le styrol, le phosphore blanc et ses sulfures ; c'est ainsi que par distillation on revient du chloral insoluble au chloral ordinaire, de l'acide cyanurique à l'acide cyanique, etc. Dans ces divers cas, la transformation présente un caractère remarquable : la matière se modifie intégralement, elle passe dans sa totalité à un état nouveau et souvent à un type chimique différent du premier. C'est ce que l'on voit en comparant au phosphore blanc, le phosphore rouge et ses sulfures ; au styrol, le métastyrol et son dérivé nitré ; aux cyanates, les cyanurates, etc. D'ailleurs le produit modifié par surchauffe revient en général, par distillation, au type primordial ; parfois même, ce retour se fait spontanément à la température ordinaire.

Enfin dans d'autres cas, plus obscurs jusqu'ici, la transformation paraît être seulement partielle et ne comporte pas toujours le retour à la molécule primitive.

Auquel de ces divers ordres de faits appartient la transformation de l'essence de térébenthine ? A quelle température, avec quelle intensité la chaleur agit-elle sur ce carbure ? L'essence subit-elle une transformation isomérique par le seul fait de la distillation ?

Ces questions, la dernière surtout, ne sont pas sans importance dans l'étude de ce corps. L'essence, en effet, si la distillation l'altère, doit se présenter constamment comme

un produit modifié plus ou moins profondément par les opérations mêmes à l'aide desquelles on l'obtient et on la purifie. Il y a plus : dans cette hypothèse, l'action de chaleur pourrait s'exercer jusque sur les affinités du carbure naturel ; elle pourrait en dénaturer plus ou moins les réactions.

Les expériences que j'ai faites pour résoudre ces diverses questions sont de deux ordres : d'une part, j'ai soumis l'essence de térébenthine à une ébullition, à une distillation prolongées ; de l'autre, je l'ai chauffée en vase clos à diverses températures.

I. — *Expériences d'ébullition.*

Les produits successifs fournis par la distillation de l'essence de térébenthine possèdent, d'après M. Bouchardat, des pouvoirs rotatoires différents. Ce phénomène peut être dû soit à la préexistence de plusieurs principes, soit à l'influence modificatrice de la distillation.

Pour résoudre cette question, j'ai maintenu l'essence en ébullition pendant un grand nombre d'heures, puis je l'ai comparée à l'essence primitive (1).

Cette opération exige des précautions nombreuses : il faut condenser continuellement les vapeurs et les faire retomber en totalité dans l'essence en ébullition. On pourra ainsi continuer l'ébullition aussi longtemps qu'on le voudra et vérifier la permanence ou la variation du pouvoir rotatoire sur l'essence maintenue simplement en ébullition, sans qu'aucune séparation s'opère à ses dépens. La vaporisation doit d'ailleurs se produire à l'abri du contact de l'air qui déterminerait à la longue l'oxydation de l'essence.

J'ai cherché à remplir ces exigences au moyen d'un appareil particulier ; cet appareil se compose :

(1) M. Biot a, dès l'origine de ses recherches sur les pouvoirs rotatoires, déterminé l'influence exercée sur l'essence par quelques minutes d'ébullition à l'air libre : il a trouvé que cette influence est sensiblement nulle.

1°. D'un ballon contenant 250 à 300 grammes d'essence.

2°. Au col de ce ballon se trouve adapté un réfrigérant de Liebig disposé de façon à faire retomber incessamment dans le ballon les vapeurs condensées. Le tube qui traverse le réfrigérant ne communique pas directement avec l'air extérieur; mais il est adapté par son extrémité la plus élevée à un petit ballon muni lui-même d'un tube qui plonge dans l'eau d'une éprouvette.

3°. D'autre part, on fait arriver au moyen d'un gazomètre un courant d'acide carbonique sec dans le ballon qui renferme l'essence. Quand l'appareil est plein d'acide carbonique, on règle le courant gazeux et on le rend très-lent, puis on fait bouillir l'essence; on continue le courant gazeux pendant tout le temps de l'ébullition.

Voici les résultats obtenus au moyen de cet appareil :

SUBSTANCE EMPLOYÉE.	DURÉE de l'ébullition.	DÉVIATION imprimée au rayon rouge, sous la longueur de 100 millimètres.
Essence française..............	0 heure.	— 27°,7 ↖
Essence française..............	30 heures.	— 27°,9 ↖
Essence française..............	60 heures.	— 27°,9 ↖

D'après ces nombres, le pouvoir rotatoire de l'essence est demeuré constant : le produit total n'a pas été modifié par une ébullition de soixante heures dans une atmosphère d'acide carbonique.

Il résulte de cette expérience que le fait seul de la distillation n'exerce aucune influence sur l'essence de térébenthine. La variabilité qu'on observe dans sa constitution doit être expliquée par d'autres considérations (1).

(1) Je suis également arrivé à un résultat négatif en étudiant l'influence

II. — *Expériences de surchauffe.*

Ces expériences se font en chauffant au bain d'huile l'essence contenue dans des tubes fermés. J'ai soumis à ces épreuves quatre essences différentes : l'essence de citron, l'essence de térébenthine de France, celle d'Angleterre, et celle de la térébenthine suisse. Les trois premières sont constituées par un carbure de la formule $C^{20} H^{16}$ presque pur; la quatrième renferme simultanément, en forte proportion, des principes oxygénés de même volatilité que le carbure.

J'ai d'abord constaté d'une manière générale l'influence de la chaleur sur les propriétés physiques et chimiques de ces essences, puis j'ai examiné de plus près la nature intime des produits dus à ce genre d'action.

A. — *Action de la chaleur en général.*

L'action modificatrice de la chaleur se développe seulement à partir d'une certaine température; elle s'exerce sur les diverses propriétés de ces essences : elle en altère le pouvoir rotatoire, la densité, le point d'ébullition, et, jusqu'à un certain point, les propriétés chimiques. Je l'ai poussée seulement jusqu'au terme où elle commence à déterminer la décomposition de l'essence.

---

d'un autre agent sur l'essence de térébenthine, celle de la compression exercée à froid sur ce liquide. J'ai opéré tant à l'aide d'une compression médiocre, mais de longue durée (30 à 40 atmosphères pendant cinq cent soixante-seize heures), qu'à l'aide d'une compression de quelques heures et très-énergique (plusieurs centaines d'atmosphères). Ces pressions étaient développées en comprimant le liquide au moyen de sa propre dilatation. — L'influence de la lumière solaire pendant un mois sur l'essence isolée, pendant huit jours sur l'essence en solution acétique, ne la modifie pas davantage. — L'oxydation spontanée de l'essence à l'air semble également sans influence sur la partie dont elle ne change pas la composition.

Pouvoir rotatoire et densité des produits surchauffés. (Les observations ont été faites avec un tube de 213 millimèt.)

SUBSTANCES EXAMINÉES.	TEMPÉRATURE du bain.	DURÉE de l'expérience.	DENSITÉ.	DÉVIATION imprimée à la teinte de passage, sous la longueur de 100 millimètres.	DÉVIATION imprimée au rayon rouge sous la longueur de 100 millimètres.	OBSERVATIONS.
I. Essence française..................	Non surchauf.	"	0,8654 à 15°	−35,4 ↖	−27,7 ↖	
Id..........................	Vers 200° Puis vers 240	16h 10	0,8643 à 15	"	−27,0 ↖	
Id..........................	Vers 250	7 à 8	"	−32,45 ↖	"	
Id	360	1	"	"	− 8,75 ↖	L'essence a pris une odeur citronnée.
Id. en dissolution dans l'alcool.	360	1.30	"	−12,0 ↖	"	Id.
Id..........................	Ent. 250 et 300 Et vers 360	37 5	0,9154 à 11	"	− 9,9 ↖	Elle commence à dégager des gaz.
II. Essence anglaise..................	on surchauf.	"	0,8665 à 15	+18,6 ↗	+14,6 ↗	
Id..........................	100	75	"	+18,2 ↗	"	
Id..........................	200 à 220	7 à 8	"	+18,5 ↗	"	
Id..........................	Vers 250	7 à 8	"	+18,1 ↗	"	Cette essence a été chauffée en même temps que l'essence française indiquée plus haut.
Id..........................	250	4	0,8657 à 15	+15,3 ↗	"	
Id..........................	250 à 260	4	"	+11,8 ↗	"	
Id..........................	250 à 260	60	"	− 8,55 ↖	"	Cette essence a pris une odeur citronnée.

Pouvoir rotatoire et densité des produits surchauffés. (Les observat. ont été faites avec un tube de 213 millim.) [Suite.]

SUBSTANCES EXAMINÉES.	TEMPÉRATURE du bain.	DURÉE de l'expérience.	DENSITÉ.	DÉVIATION imprimée à la teinte de passage, sous la longueur de 100 millimètres.	DÉVIATION imprimée au rayon rouge, sous la longueur de 100 millimètres.	OBSERVATIONS
II. Essence anglaise	300°	2h	"	— 9,9 ↖	"	Cette essence a pris une odeur citronnée.
Id.	Ent. 250 et 300 Et vers 360	37 5	0,9072 à 11°	— 5,6 ↖	— 3,6 ↖	Commence à dégager des gaz.
III. Essence de la térébenthine suisse	Non surchauf.	"	0,8618 à 15	—11,2 ↖	"	
Id	100	30	"	—11,2 ↖	"	
Id.	240	4	"	— 9,6 ↖	"	
Id.	Vers 200 Puis vers 240	16 10	"	— 2,0 ↖	"	
Id.	Vers 300	40	0,8690 à 14	— 2,55 ↖	— 1,55 ↖	A pris une odeur citronnée.
Id.	Vers 300	74	0,8906 à 14	— 1,55 ↖	"	Commence à dégager des gaz.
IV. Essence de citron	Non surchauf.	"	0,8506 à 15	+72,5 ↗	"	
Id.	200-240 300	34 1	" "	+72,7 ↗ +73,0 ↗	" "	
Id.	360	1	"	+69,3 ↗	"	
Id.	360	3	"	+65,6 ↗	"	Commence à dégager des gaz.

Il résulte de ces expériences que la surchauffe tend à augmenter la densité des essences examinées et à en diminuer le pouvoir rotatoire. Dans un cas même, celui de l'essence anglaise, le pouvoir rotatoire change complétement de signe et passe de droite à gauche.

Cette modification s'opère en vase clos sans absorption ni dégagement gazeux, au moins au-dessous de 360 degrés, sans séparation de produits nouveaux. Elle porte sur des corps constitués presque uniquement (sauf l'essence suisse) par un même carbure d'hydrogène; c'est donc une transformation isomérique pure et simple des corps étudiés. Je vais indiquer successivement les caractères généraux qu'elle présente à l'observation.

1°. Cette transformation paraît constituer un nouvel état permanent de la substance modifiée : en effet, l'essence anglaise, maintenue pendant soixante heures entre 250 et 260 degrés, possède le même pouvoir rotatoire quelques heures après la surchauffe et six mois après. Cet état semble aussi stable que celui qui l'a précédé; du moins, seize heures de surchauffe à 100 degrés n'ont pas changé le pouvoir rotatoire de cette même essence ainsi modifiée. La déviation qu'elle exerce sous une certaine longueur est, en effet, égale à — 21°,0 ↖ avant et à 21°,1 ↖ après cette expérience.

2°. Elle s'opère avec une rapidité croissante, en raison directe de la température et de la durée de la surchauffe. C'est ce que prouve toute la série des déterminations que je viens de transcrire. Ces déterminations nous indiquent bien d'ailleurs la marche du phénomène, mais aucune n'en montre le terme. Dans aucune on ne paraît arriver à un état final immuable, et cependant la durée et l'intensité de la surchauffe ont été portées aussi loin que possible. Il est probable que la chaleur donne d'abord naissance à certains produits qui se modifient à leur tour et constituent tant entre eux qu'avec l'essence inaltérée, des mélanges sans cesse variables.

3°. La température à laquelle elle se développe varie avec chacune des essences employées. L'essence suisse se modifie la première et probablement dès la température de sa distillation. L'essence de citron, au contraire, semble offrir à l'influence de la chaleur une résistance toute particulière. Elle se modifie seulement alors qu'elle commence à dégager des gaz, à se décomposer spontanément (1). Cette résistance, elle l'offre également vis-à-vis des acides faibles, comme je l'ai dit dans un autre Mémoire. Ces corps agissent à 100 degrés sur l'essence de térébenthine, mais tous ne modifient pas, dans les mêmes conditions de temps, l'essence de citron. Les deux autres essences de térébenthine, l'essence française et l'essence anglaise, subissent l'action de la chaleur d'une façon tout à fait comparable et commencent toutes deux à se modifier vers 250 degrés (2).

---

(1) Ces gaz paraissent être, avec l'essence de térébenthine, de l'hydrogène pur. Avec l'essence de citron ils sont formés par un mélange de 2 parties d'hydrogène et de 1 partie d'oxyde de carbone, d'après l'analyse eudiométrique. L'oxyde de carbone provient des principes oxydés contenus en petite quantité dans l'essence de citron. Les derniers produits obtenus en distillant la térébenthine suisse avec de l'eau, chauffés en vase clos à 100 degrés pendant trente heures, commencent déjà à dégager des gaz.

(2) L'aptitude à subir l'action de la chaleur dans l'essence de térébenthine et dans l'essence de citron est assez différente pour permettre de reconnaître si la seconde renferme quelques centièmes de la première introduite frauduleusement. Il suffit, pour cela, de déterminer le pouvoir rotatoire du mélange suspect, de le chauffer à 300 degrés pendant une heure ou deux et d'en déterminer de nouveau le pouvoir rotatoire après cette opération. Ce pouvoir ne change que si l'essence est falsifiée. Si elle renferme de l'essence de térébenthine française, la variation est tout à fait caractéristique ; elle consiste dans une augmentation du pouvoir retatoire, effet que la chaleur ne produit jamais sur une essence non mélangée.

J'ai vérifié l'exactitude de ce procédé par une expérience directe. Ainsi un mélange renfermant 92 parties d'essence de citron rectifiée et 8 parties d'essence de térébenthine française, exerçait, sous la longueur de 100 millimètres, une déviation de + 64° ↗ (teinte de passage). Après une heure de surchauffe à 300 degrés, la déviation s'est trouvée portée à + 68°,1 ↗, dans les mêmes conditions.

4°. La distillation des produits surchauffés y indique un caractère essentiel : l'essence modifiée est convertie en partie en polymères dont le point d'ébullition atteint et dépasse 360 degrés, en partie en isomères de même point d'ébullition que l'essence primitive. C'est ce que j'ai observé sur les trois essences de conifères. Je reviendrai sur ces faits.

Ce phénomène est semblable à celui que l'on observe en traitant l'essence par l'acide sulfurique. J'ai recherché si les produits de cette dernière action se comportent comme l'essence primitive relativement à la chaleur. Le térébène de M. Deville, chauffé pendant deux heures à 300 degrés, ne paraît pas se modifier, il conserve intégralement son point d'ébullition primitif. Quant au colophène, une surchauffe prolongée, soit isolément, soit en présence de la chaux sodée et au-dessus de 360 degrés, ne paraît ni l'altérer, ni le ramener au type du térébène.

5°. Les propriétés chimiques ont également subi certaines altérations. Le fait le plus saillant à cet égard, c'est l'augmentation survenue dans l'oxydabilité des produits surchauffés. Cettea ugmentation se manifeste à l'observation par divers signes non équivoques. Elle est établie d'une manière certaine par les résultats numériques qui suivent :

SUBSTANCES EMPLOYÉES.	POIDS de l'essence.	DURÉE de l'expérience.	POIDS de l'oxygène absorbé.	POIDS de CO^2 formé.	POIDS d'oxygène absorbé par 100 parties d'essence.	POIDS de CO^2 formé par 100 parties d'essence.
I. Essence française..	gr 0,999	Du 21 oct. au 21 nov. 1851.	0,034	0,001	3,4	0,1
La même après 42 h. de surchauffe, vers 300 degrés.........	0,561	Id.	0,028	"	5,0	"
II. Essence anglaise..	0,256	Id.	0,012	"	4,7	"
La même après 42 h. de surchauffe, vers 300 degrés........	0,353	Id.	0,034	"	9,7	"
III. Essence de la térébenthine suisse...	0,631	Id.	0,031	"	4,9	"
La même après 40 h. de surchauffe, vers 300 degrés.........	0,630	Id.	0,104	0,004	16,4	0,6
La même après 74 h., vers 300 degrés.....	0,624	Id.	0,078	0,006	12,5	0,9

Ces expériences ont été faites en cassant une ampoule pesée d'essence dans une éprouvette remplie d'oxygène sur le mercure et mesurant les volumes gazeux.

La surchauffe, on le voit, rend certaines essences plus oxydables. Des faits du même ordre sont déjà connus et utilisés depuis longtemps dans l'industrie. On sait, par exemple, que certains vernis ne deviennent siccatifs, c'est-à-dire promptement oxydables, que si les résines qui les composent ont été soumises d'abord à la fusion ignée.

B.— *Sur la nature des produits développés par la chaleur.*

D'après les expériences relatives à la distillation des essences surchauffées, elles paraissent changées en un mélange de divers carbures de même composition : les uns jouissent d'un point d'ébullition voisin de celui de l'essence primitive, les autres d'un point d'ébullition beaucoup plus

élevé. L'individualité propre des premiers est établie par le sens de la déviation qu'exercent ces liquides préparés avec l'essence anglaise : cette déviation est de signe contraire à la déviation de l'essence primitive. C'est là un fait qui ne saurait s'expliquer par l'hypothèse d'une essence incomplétement modifiée. Aussi l'existence de ce dernier groupement, comme substance caractérisée, me paraît-elle assez nettement démontrée, et par ce fait, et par ceux qui vont suivre, pour m'autoriser à lui donner un nom particulier : je le désignerai sous le nom d'*isotérébenthène* (1).

Quant au groupe polymère, il semble constitué par des éléments plus nombreux : c'est là un caractère qui lui est commun avec les produits analogues auxquels l'acide sulfurique donne naissance. On pourrait provisoirement désigner le principal des éléments dont il se compose sous le nom de *métatérébenthène*.

1. — *Sur l'isotérébenthène.*

J'ai préparé ce corps de la manière suivante: L'essence anglaise a été chauffée à 300 degrés pendant deux heures, et le produit soumis à la distillation. J'ai recueilli les liquides volatils au-dessous de 250 degrés. Ces liquides ont été redistillés. Pendant toute la durée de cette seconde opération, le point d'ébullition s'est maintenu entre 176 et 178 degrés. C'est le produit distillé à cette température que j'appelle *isotérébenthène*.

Sa composition répond à la formule

$$C^{20}H^{16},$$

car 0,2035 de matière analysée sans autre purification ont

---

(1) La nomenclature des carbures de la formule $C^{20}H^{16}$ a subi de nombreuses variations depuis une vingtaine d'années. Le nom de térébenthène proposé, je crois, par M. Regnault, paraît rester acquis au carbure fondamental de l'essence de térébenthine; aussi ai-je cru devoir le prendre comme base du nom du carbure modifié.

fourni 0,657 d'acide carbonique et 0,2145 d'eau, ce qui fait, en centièmes :

C...........	88,1
H	11,7
	99,8

La formule

$C^{20}H^{16}$

exige :

C..............	88,2
H.............	11,8
	100,0

C'est un liquide mobile, incolore, réfractant fortement la lumière, doué d'une odeur analogue à celle des vieilles écorces de citron. Sa densité à 22 degrés est égale à 0,8432. Il bout entre 176 et 178 degrés. Son pouvoir rotatoire $\left(\frac{\alpha_r}{ld}\right)$ est dirigé vers la gauche. Il paraît varier en valeur absolue, tant avec la durée et l'intensité de la surchauffe, qu'avec la nature des essences modifiées. Celui de l'échantillon sur lequel j'ai fait les déterminations ci-dessus est égal à $-10^\circ,0$ ↖ à 22 degrés.

Ce liquide donne naissance aux mêmes composés que l'essence primitive, savoir : à l'hydrate et aux deux chlorhydrates, tous corps cristallisés.

I. Quatre parties d'isotérébenthène, mêlées avec 3 parties d'alcool et 1 partie d'acide nitrique, ont été abandonnées à l'air libre sur une large surface. Au bout de huit jours, ce mélange a commencé à fournir les cristaux de Wiggers (hydrate d'essence) ; il a pris en même temps l'odeur caractéristique de cette réaction. La forme de ces cristaux est sensiblement la même que celle de l'hydrate ordinaire. C'est un prisme droit, à base rhombe, de 78 degrés environ.

II. $0^{gr},240$ d'isotérébenthène absorbent, à 24 degrés, 55 centimètres cubes d'acide chlorhydrique gazeux, ou

$0^{gr},0814$, c'est-à-dire 34 pour 100. Cette détermination a été faite, en introduisant dans une éprouvette pleine de ce gaz, une ampoule contenant un poids connu d'essence. On casse l'ampoule et l'on agite. Au bout d'un quart d'heure environ, l'absorption est arrivée à son terme.

Le composé liquide, ainsi produit, répondrait à la formule

$$3\,C^{10}H^{8},\ 2\,HCl = 2(C^{20}H^{16},\ HCl) + C^{20}H^{16},\ 2\,HCl,$$

combinaison de deux chlorhydrates, que j'ai obtenue par divers procédés avec l'essence de térébenthine. Ce liquide paraît également, dans le cas présent, renfermer à la fois les deux chlorhydrates ; car 1° traité par l'acide nitrique fumant, il fournit du camphre artificiel; 2° si l'on sature l'isotérébenthène d'acide chlorhydrique gazeux, et si l'on fait suivre le flacon où s'opère la saturation, d'un second vase, il s'y condense des cristaux de bichlorhydrate.

J'ai examiné le camphre artificiel isolé par l'acide nitrique fumant, et j'en ai déterminé le pouvoir rotatoire :

SUBSTANCE.	p Poids de la matière active.	V Volume total de la dissolution qui renferme p.	$\frac{V}{p}$	l Longueur du tube d'observation.	n Nombre des couples de lectures alternées.	α_r Déviation imprimée au rayon rouge.	$[\alpha]_r = \alpha_r \frac{V}{p.l}$ Pouvoir rotatoire.
Camphre artificiel d'isotérébenthène.	$2^{gr},09$	$7^{cc},3$	3,49	213^{mm}	6	$-6°,8$ ↘	$-11°,2$ ↘

Le dissolvant était formé par un mélange de 1056 parties en volume d'alcool à 40 degrés, et de 405 parties d'éther ordinaire.

Ce camphre artificiel est donc lévogyre, comme le carbure modifié qui lui donne naissance. Son pouvoir rotatoire est de $-11°,2$ ↘.

De même que l'essence primitive, l'isotérébenthène, mis en contact avec l'acide chlorhydrique fumant pendant un mois, se change en une masse cristalline de bichlorhydrate imprégné d'un peu de liquide. Il en fournit autant, par ce procédé, que l'essence de citron.

Ainsi l'isotérébenthène paraît, au point de vue de ses composés chlorhydriques, se comporter comme un carbure intermédiaire entre l'essence de térébenthine et l'essence de citron. Par saturation directe, la première fournit du camphre artificiel, la seconde du bichlorhydrate, l'isotérébenthène une combinaison des deux. Son point d'ébullition un peu plus élevé que 160 degrés, sa densité plus faible que 0,86, le rapprochent également de l'essence de citron.

III. L'isotérébenthène est modifié par les acides de la même manière que les autres carbures isomères. Ainsi un échantillon déviait la teinte de passage sous la longueur de 100 millimètres de — 8°,8 ↖. Après trente heures de contact à 100 degrés avec l'acide oxalique, la déviation s'est trouvée égale à — 7°,0 ↖. Le pouvoir rotatoire avait donc diminué.

L'isotérébenthène absorbe également le fluorure de bore en s'épaississant et se colorant fortement. $0^{gr},3615$ de ce corps ont absorbé $0^{gr},052$ de fluorure à 23 degrés, c'est-à-dire 14,3 pour 100.

2. — *Sur le métatérébenthène.*

Le liquide qui reste dans la cornue après la séparation de l'isotérébenthène renferme un mélange de plusieurs corps à point d'ébullition variable. Distille-t-on ce mélange jusqu'à ce que la température du thermomètre dépasse 360 degrés, il reste dans la cornue un liquide particulier, ce liquide constitue le métatérébenthène. Sa proportion relative varie avec la durée et l'intensité de la surchauffe. Elle n'a jamais été inférieure au tiers du produit modifié (deux heures à 300 degrés), ni supérieure aux trois quarts (qua-

rante-deux heures vers 300 degrés) dans mes expériences.

C'est un corps jaunâtre et visqueux; il possède une odeur forte et désagréable, mais peu prononcée à froid. Sa densité est égale à 0,913 à 20 degrés. Il est volatil sans décomposition sensible (1), bien qu'il ne bouille pas encore à 360 degrés. Il est lévogyre: le pouvoir de l'échantillon que j'ai surtout étudié était égal à — 3°,3 ↖.

Ce liquide paraît éminemment oxydable : il acquiert, en s'oxydant, la consistance de la colophane. J'ai déterminé la proportion d'oxygène qu'il absorbe comparativement avec l'isotérébenthène :

SUBSTANCE.	POIDS de la substance.	DURÉE de l'expérience.	POIDS d'oxyg. absorbé.	POIDS de CO^2 formé.	POIDS d'oxyg. absorbé par 100 parties d'essenc.	POIDS de CO^2 formé par 100 parties d'essenc.
Isotérébenthène..	gr 0,1865	Du 25 mai au 27 juin 1853.	gr 0,0313	0,0018	16,8	1,0
Métatérébenthène	0,2335	Id.	0,0226	0,0007	9,7	0,3

$0^{gr},305$ de métatérébenthène absorbent $35^{cc},5$ d'acide chlorhydrique à 24 degrés, c'est-à-dire 17,7 pour 100. C'est la moitié de la quantité absorbée par l'isotérébenthène (34,0). Cette absorption répondrait donc à la formule

$$3\,C^{20}H^{16},\ 2\,HCl;$$

mais il n'existe pas ici de moyen de contrôle. Cette absorption est très-forte, eu égard au point d'ébullition élevé du métatérébenthène. En effet, le liquide qui paraît lui correspondre comme volatilité dans les produits modifiés par

(1) J'ai vérifié ce fait en faisant bouillir le métatérébenthène dans une cloche courbe sur le mercure. Après sept à huit distillations, la vapeur formée s'est condensée chaque fois entièrement, sauf quelques petites bulles dues plutôt au dégagement de l'air dissous dans le liquide qu'à sa décomposition même.

l'acide sulfurique, absorbe seulement 4,2 pour 100 d'acide chlorhydrique, ou le quart environ de la quantité absorbée par le métatérébenthène. C'est là, d'ailleurs, précisément la relation qui existe à cet égard entre le térébène et l'essence de citron.

En résumé : l'essence de térébenthine n'est pas modifiée sous la seule influence de la distillation. Chauffée en vase clos, elle commence à s'altérer vers 250 degrés; cette altération acquiert une grande intensité vers 300 degrés. C'est une modification purement isomérique, qui donne naissance simultanément à deux groupes stables de composés, l'un polymère, l'autre isomère avec l'essence primitive. Ce dernier, l'isotérébenthène, se présente à nous comme un carbure intermédiaire, à certains égards, entre l'essence de térébenthine et l'essence de citron. Comme les divers carbures de la formule

$$C^{20}H^{16},$$

il donne naissance à un hydrate, à des combinaisons chlorhydriques cristallisées; comme eux, il jouit du pouvoir rotatoire, et est altérable par l'action des acides. C'est, en un mot, une véritable essence tout à fait analogue, par ses propriétés, aux essences naturelles dont elle dérive.

La chaleur produit ici le même effet, à certains égards, que l'acide sulfurique dans les expériences de M. Deville. Elle provoque le dédoublement de l'essence en deux groupes, l'un isomère, l'autre polymère, avec l'essence primitive. Seulement, et cette différence est essentielle, le térébène et le colophène produits par l'acide sulfurique ne jouissent plus du pouvoir rotatoire, ils ne donnent naissance ni à l'hydrate cristallisé, ni au camphre artificiel (1); tandis que les deux groupes obtenus par l'action de

(1) Je n'ai pu produire avec le térébène, par les procédés les plus variés, ni camphre artificiel, ni bichlorhydrate, fait déjà signalé par M. Deville.

la chaleur possèdent tous deux le pouvoir rotatoire : le groupe isomère a même conservé d'une façon complète les aptitudes du carbure primitif. Ce dédoublement n'implique pas la préexistence de deux groupes distincts dans l'essence ; il s'explique aussi bien par la simultanéité de deux actions différentes : l'une modifie isomériquement, l'autre complique la molécule.

MÉMOIRE SUR LA VALEUR DES GRAINS ALIMENTAIRES ;

PAR M. JULES REISET.

PREMIÈRE PARTIE.

Une des plus intéressantes questions qui se présente dans l'étude de l'économie rurale, est celle qui tend à déterminer la valeur des grains employés à l'alimentation des hommes ou des animaux.

On sait que, dans les transactions commerciales, le *poids de l'hectolitre* exerce une influence décisive : sur les marchés, l'acheteur recherche toujours un *blé lourd*, une *avoine lourde ;* il entend par là donner la préférence au grain qui, sous un même volume, présente un poids plus considérable.

Lorsque la vente se fait en prenant pour base une mesure de capacité, comme l'hectolitre, il est évident qu'un prix plus élevé doit être réservé à un poids plus considérable ; mais si la vente se fait au poids, l'acheteur semble préjuger la qualité même du grain lorsqu'il tient compte de la pesanteur de ce même grain par rapport à son volume.

Ainsi entre deux sacs de blé d'un même poids, 100 kilogrammes par exemple, la préférence est accordée au grain dont l'hectolitre présente le poids le plus élevé.

Cette préférence est-elle justifiée ? Le grain qui pèse le

plus a-t-il une valeur alimentaire plus grande? Telle est la question qui fait l'objet de ce travail.

Cette première partie comprend les expériences sur les blés; je m'occupe de compléter l'examen des autres grains alimentaires.

EXPÉRIENCES SUR LE BLÉ.

Poids de l'hectolitre de blé.

Si l'on cherche à déterminer avec précision le poids d'un volume donné de blé, on rencontre de nombreuses difficultés dans cette expérience en apparence fort simple.

Le poids d'un volume de grain dépend nécessairement : 1° de la méthode suivie pour le mesurer; 2° de la densité réelle des grains; 3° de leur forme; 4° enfin de leur état d'hydratation.

Nous allons examiner successivement ces différentes causes qui font varier le poids de l'hectolitre.

Méthode employée pour mesurer les grains.

Tout le monde sait que des grains de blé placés dans une mesure laissent entre eux plus ou moins d'espace vide, suivant le procédé employé pour remplir cette mesure. Les grains se placeront très-différemment, suivant qu'ils auront été versés lentement ou avec une certaine vitesse; la forme du vase destiné à recevoir le grain pourra exercer une influence; enfin, suivant son état d'hydratation, le grain sera plus ou moins glissant : les grains humides et ridés laisseront entre eux le plus grand vide.

L'arrangement des grains se trouvera encore très-notablement modifié si l'on détermine un tassement, en ébranlant la mesure pendant qu'on la remplit : on parvient ainsi à augmenter beaucoup le poids d'un volume déterminé de blé. La proportion de grain qui entre dans la mesure par suite du tassement, peut s'élever jusqu'à 8 kilogrammes

par hectolitre, comme le prouvent les expériences suivantes :

NOMS DES BLÉS.	POIDS DE L'HECTOLITRE DU BLÉ.		DIFFÉRENCE
	Mesuré comme à l'ordinaire sans tasser.	Mesuré après l'avoir tassé par secousses.	
Blé du pays (d'origine anglaise)........	79,000	84,360	5,360
Blé Victoria de la réc. de 1851, 1re expér.	78,760	85,316	6,556
Id. 2e expér.	"	86,200	7,440
Blé spalding de la récolte de 1851.......	76,050	84,000	7,950
Blé du pays..........................	79,550	86,750	7,200
Gros blé Victoria de la récolte de 1851...	79,780	86,140	6,360
Gros blé spalding, *id.* 1re expér.	79,200	85,800	6,600
Id. *id.* 2e expér.	79,100	85,800	6,700
Id. *id.* 3e expér.	"	87,040	7,940
Id. *id.* 4e expér.	"	87,920	8,820
Blé anglais (*barker's stiffstraw*), 1re expér.	79,440	86,560	7,120
Id. 2e expér.	"	86,860	7,420

Pour arriver à des expériences comparables sur le poids de 1 hectolitre de grain, il est donc nécessaire d'opérer d'une manière uniforme.

Voici la méthode la plus simple et généralement adoptée :

Dans $\frac{1}{2}$ hectolitre ordinaire, on verse le grain à la pelle, en ayant soin de ne pas ébranler la mesure. La chute du grain doit avoir lieu, autant que possible, vers le centre du $\frac{1}{2}$ hectolitre, en tenant la pelle à 10 centimètres environ au-dessus de cette mesure.

On fait tomber l'excédant du grain en passant une seule fois un rouleau en bois ou le manche de la pelle sur la surface du $\frac{1}{2}$ hectolitre. En procédant ainsi, on arrive à des résultats tout à fait comparables.

Dans une série de recherches, il serait bien difficile d'avoir à sa disposition $\frac{1}{2}$ hectolitre de chaque échantillon de blé, afin d'en déterminer le poids. Pour opérer avec exac-

titude sur une petite quantité de grains, sur 1 litre ou $\frac{1}{2}$ litre par exemple, je me suis servi d'en appareil fort simple que M. Busche a eu la bonté de me faire connaître.

Cet appareil, dont le but est de verser le grain d'une manière uniforme, se compose d'une trémie métallique en forme d'entonnoir; cette trémie, glissant le long d'une tige métallique garnie d'un pied, peut être fixée à une hauteur déterminée au moyen d'une vis de pression.

L'orifice inférieur de l'entonnoir a 2 centimètres de diamètre; il est fermé par un petit couvercle à charnière s'engageant sur un ressort à bouton. La trémie chargée de grains, il suffit de presser légèrement le ressort à bouton; le couvercle s'ouvre brusquement en dehors, et le grain tombe dans la mesure disposée pour le recevoir.

Cette mesure est un cylindre en cuivre de $\frac{1}{2}$ litre exactement jaugé. En rasant l'orifice du cylindre avec une large lame métallique, on enlève le grain excédant et l'on procède à la pesée.

Cet appareil donne des résultats aussi exacts que possible. En prenant plusieurs fois de suite le poids de $\frac{1}{2}$ litre du même blé, on n'observe généralement entre les pesées que des différences insignifiantes. Cependant, pour certains grains humides et qui se placent mal dans la mesure, j'ai trouvé jusqu'à 2 et 3 grammes de différence entre plusieurs pesées; pour des blés ordinaires, les variations sont au plus de 1 gramme pour $\frac{1}{2}$ litre.

Les poids consignés dans mon travail sont d'ailleurs obtenus en prenant la moyenne de six pesées du même échantillon de blé.

J'ajouterai qu'en réglant convenablement la hauteur de la chute du grain, il est facile d'obtenir une concordance complète entre les résultats donnés par le poids du $\frac{1}{2}$ litre et ceux que fournissent les pesées faites dans les greniers avec les soins convenables.

Les deux méthodes que je viens d'indiquer donnent, aussi

exactement que possible, le poids d'un volume déterminé de blé.

Mais, pour connaître la pesanteur spécifique réelle, ou la *densité* du blé, il faut tenir compte du vide laissé entre chaque grain de blé; il faut tenir compte de son volume, de sa forme, sans les modifier.

J'appellerai donc *poids apparent* du blé, le résultat obtenu en mesurant et en pesant le blé avec les soins que nous venons d'indiquer.

Quant à la *densité* du blé, elle a été prise au moyen du voluménomètre de M. Regnault. La description de cet ingénieux appareil se trouve dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome XIV, page 207, et je ne trouve rien de particulier à y ajouter.

Son emploi m'a fourni des résultats d'une exactitude rigoureuse, et ces résultats inspireront, j'espère, d'autant plus de confiance, que mon ami M. Izarn a bien voulu, avec son obligeance ordinaire, m'exercer au maniement de cet appareil dans le laboratoire de M. Regnault, au Collége de France.

Le poids du blé mis en expérience était généralement de 120 grammes. Le jour même où l'on prenait la densité d'un blé, on déterminait le poids apparent du litre de ce grain.

Le tableau qui suit donne, pour chaque échantillon de blé, sa densité absolue, comparée à celle de l'eau prise pour unité : on en déduit le poids de 1 litre de blé, en admettant que ses grains soient tellement juxtaposés et soudés les uns aux autres, qu'il n'existe aucun vide entre eux. Ces nombres sont consignés dans les colonnes n^{os} I et II du tableau. Le poids apparent du litre est mis en regard dans la colonne n° III.

NOMS DES BLÉS.	I. Densité.	II. POIDS du litre. Densité.	III. POIDS apparent du litre.
		gr	gr
Pétanielle noire	1,290	1290	739,6
Blé blanc anglais	1,347	1347	767,4
Blé récolté à Écorcheboeuf en 1850	1,350	1350	748,8
Blé de la Charmoise	1,350	1350	774,2
Blé Albert (3e année d'importation)	1,358	1358	791,6
Blé anglais (*barker's stiff straw*) importé en 1851	1,371	1371	793,0
Blé blanc de Russie cultivé à Neufchâtel (Seine-Inférieure)	1,378	1378	816,0
Blé Hérisson (1851)	1,380	1380	795,6
Blé Richelle de Naples, blanc, de mars	1,381	1381	801,1
Blé Victoria de mars (Pontoise)	1,381	1381	745,4
Blé anglais spalding récolté à Écorcheboeuf en 1851	1,382	1382	782,3
Blé anglais Victoria récolté à Écorcheboeuf en 1851	1,384	1384	784,5
Blé de Xérès (très-dur), Bruyères près Arpajon	1,384	1384	803,6
Blé rouge de Russie, 7e année d'importat.	1,385	1385	795,0
Blé cultivé aux environs de Pontlevoy	1,388	1388	775,0
Blé triménia barbu de Sicile (1851)	1,390	1390	803,0
Blé nonette, ou géant de Sainte-Hélène (1850)	1,391	1391	799,8
Blé Richelle de Grignon	1,396	1396	805,8
Blé Albert (importé d'Angleterre en 1851)	1,398	1398	815,3
Blé de Pologne (très-dur)	1,407	1407	746,2

Une observation ressort immédiatement du rapprochement de ces nombres : le *poids apparent* du litre n'est généralement pas en rapport avec la *densité*. On sera frappé de voir qu'à la densité la plus élevée 1,407, correspond 746,2, un des plus faibles nombres trouvés pour le poids apparent du litre.

D'un autre côté, pour l'échantillon n° 7 (blé blanc de Russie), dont le poids apparent s'élève à 816,0, correspond la densité 1,378, qui est au-dessous de la moyenne

Ces anomalies, qui étonnent tout d'abord, peuvent cependant s'expliquer en partie par l'influence de la forme des grains, qui se casent plus ou moins bien dans la mesure.

Les grains du blé de Pologne, de forme très-allongée, laissent nécessairement plus de vide en tombant dans la mesure, que les grains du blé blanc de Russie, d'une forme ovoïde parfaitement déterminée.

Si l'on recherche les causes qui viennent encore influencer la densité et le poids apparent du litre, il faut tenir compte de l'état d'hydratation du grain.

Pour déterminer exactement la quantité d'eau contenue dans le blé, le grain, grossièrement pulvérisé, a été chauffé dans un bain d'eau bouillante, en même temps qu'il était soumis à un courant d'air sec.

La dessiccation n'était considérée comme définitive que lorsque le poids du tube en U, contenant le blé à dessécher, restait constant. Pour 20 grammes de blé, ce résultat était généralement obtenu après six ou huit heures, la quantité d'air sec circulant étant de 120 à 180 litres.

Dans les vingt échantillons de blé examinés, les variations pour la proportion d'eau se sont maintenues entre 12,20 et 16,51 comme limites extrêmes.

Cependant, chaque espèce de blé paraît s'assimiler une quantité d'eau normale, qu'il retient avec une *certaine affinité* dans les conditions atmosphériques ordinaires.

Si, après avoir desséché du blé dans de l'air sec, on vient à l'exposer de nouveau à l'air libre, il reprend avec assez d'énergie la proportion d'eau qui lui a été enlevée.

Si, au contraire, on porte le grain dans une atmosphère saturée d'humidité, on verra qu'il tend ensuite à perdre très-promptement à l'air l'eau absorbée en excès.

En commençant ces recherches, j'avais pensé qu'il serait possible d'augmenter ou de diminuer à volonté le poids d'un

volume déterminé de blé, en lui faisant absorber de l'eau ou en le desséchant.

Cette pensée m'a fait entreprendre des expériences que je crois devoir consigner ici.

Dessiccation fractionnée des blés.

Blé Albert. — A l'état normal, ce blé contient 16,11 pour 100 d'eau; sa densité est de 1,398; le poids apparent du litre 815,3.

Voici les variations que la densité et le poids apparent du litre de ce blé éprouvent en exposant les grains en couches minces au-dessus de l'acide sulfurique dans un vase fermé :

EAU POUR 100.	DENSITÉ.	POIDS APPARENT DU LITRE.
Blé normal. 16,11	1,398	815,3
Après perte d'eau fractionnée sur l'acide sulfurique.		
14,93	"	809,7
14,00	"	805,1
10,60	"	793,6
7,94	1,409	802,2
7,24	1,420	797,8

Blé blanc de Russie.

EAU POUR 100.	DENSITÉ.	POIDS APPARENT DU LITRE.
Blé normal. 15,0	1,378	816,0
Après perte d'eau fractionnée sur l'acide sulfurique.		
14,19	"	806,3
11,98	1,390	802,6
11,12	"	801,2
8,55	1,391	804,4
7,70	1,400	803,1

Il résulte de l'examen de ces tableaux, que les deux blés soumis à une dessiccation fractionnée subissent des variations tout à fait analogues. La densité augmente toujours en même temps que la proportion d'eau diminue. Le grain éprouve en effet une contraction bien sensible; toutefois, cette contraction du grain n'est pas proportionnelle à la quantité d'eau perdue; aussi le poids apparent du litre diminue-t-il sensiblement avec la perte d'eau.

Absorption de l'eau par les blés.

On a laissé séjourner du blé *spalding* en couche mince dans une atmosphère saturée d'humidité à la température de l'air.

Blé normal.

EAU POUR 100.	DENSITÉ.	POIDS APPARENT DU LITRE.
14,69	1,382	782,3
Après absorption d'eau.		
15,82	"	773,1
16,96	1,375	771,1
19,29	1,360	739,0
31,17	"	671,9

L'absorption de l'eau par un blé normal ayant pour effet immédiat de gonfler le grain, on voit que la densité et le poids apparent du litre vont en diminuant à mesure que la proportion d'eau augmente.

Il n'était pas sans intérêt de savoir si un blé qui a absorbé une proportion d'eau supérieure à celle qu'il contient dans son état normal, reprend son volume primitif et son poids lorsque, par la dessiccation, on lui enlève cette proportion d'eau anormale.

Le blé ne retient d'ailleurs que très-faiblement l'eau

qu'on lui fait absorber en excès : deux journées d'exposition à l'air libre, en couche mince, ont suffi au blé *spalding* pour perdre exactement les 16,48 pour 100 d'eau qu'il s'était approprié pendant son séjour dans l'air humide.

Ce blé était donc revenu à son état normal pour la proportion d'eau; cependant sa densité se fixe à 1,361, et le poids apparent du litre devient 740,5. Nous rappellerons que le grain normal possédait une densité de 1,382, et un poids apparent de 782,3.

Cette expérience montre que le grain modifié par une absorption d'eau accidentelle, ne reprend pas son volume primitif par la dessiccation : il reste gonflé; sa densité et le poids apparent du litre s'abaissent d'une manière très-notable.

On sait que les blés récoltés par des temps de pluie sont généralement légers; aussi éprouvent-ils une dépréciation très-notable sur les marchés.

Il est vraisemblable que les blés fortement mouillés pendant leur récolte éprouvent la modification signalée dans l'expérience dont je viens de parler. Le grain se gonfle, et ne peut ensuite reprendre son volume normal malgré les soins qui lui sont donnés.

Une nouvelle expérience est venue confirmer ces observations.

420 grammes d'un blé blanc Richelle de Naples ont été arrosés et mouillés jusqu'à provoquer un commencement de germination.

Le grain pesait alors 540 grammes, et avait ainsi absorbé 28 pour 100 d'eau.

Après quatre jours de dessiccation à l'air libre, le poids du grain mis en expérience était de 420 grammes comme au début. Le grain a laissé dégager ainsi les 28 pour 100 d'eau absorbée accidentellement.

Revenu à son état d'hydratation normale, ce blé avait une densité de 1,327, le poids apparent du litre étant de 706,4.

Ce même grain, avant d'être mouillé, avait pour densité 1,381, et pour poids apparent du litre 801,10.

Un commencement de germination dans une récolte de blé compromise par les mauvais temps, est un fait qui se rencontre malheureusement trop souvent; les blés récoltés à Écorchebœuf, dans notre exploitation, pendant la campagne de 1850, en offrent un exemple. Aussi le poids de l'hectolitre de ces grains ne dépassait-il pas 74^{k},8, leur densité 1,350 étant aussi une des plus faibles.

On comprend toute l'importance qu'il y aurait à se renseigner exactement sur les proportions d'eau que contiennent les grains, quand il s'agit de grands approvisionnements pour les services publics. C'est une observation déjà signalée par les savants qui se sont occupés de cette intéressante question.

Dans le troisième volume de son *Cours d'Agriculture*, page 628, M. de Gasparin démontre que 100 kilogrammes de blé peuvent valoir 25 francs ou $20^{fr}85^{c}$, suivant la proportion d'eau contenue dans le grain.

Dans un Mémoire reproduit (*Annuaire de Chimie*, 1849, page 463), M. Millon insiste particulièrement sur l'importance qu'il faut attribuer à l'hydratation des blés.

Il est à désirer que ces avis ne restent pas stériles.

On voit, par tout ce qui précède, que les plus grandes variations qui affectent la densité et le poids apparent du blé, dépendent presque exclusivement de la forme et du volume des grains.

Cependant, en appliquant le système généralement suivi dans les marchés, on arrive aux résultats pratiques que voici : Un blé d'une grande densité pourra être très-notablement déprécié, si le poids de l'hectolitre est au-dessous de la moyenne; mais on payera un prix plus élevé un blé *lourd,* sans même savoir que sa densité réelle est très-faible.

Ce simple rapprochement suffit déjà pour montrer que



l'on attribue trop de valeur au poids de l'hectolitre de blé.

Il nous reste maintenant à voir si les qualités alimentaires du grain sont en rapport soit avec la densité, soit avec le poids apparent.

Les recherches intéressantes auxquelles se sont livrés les savants les plus distingués de notre époque, ont établi le rôle important des matières azotées dans l'économie végétale et animale.

Dans les différentes parties de leur organisme, les végétaux contiennent, comme les animaux, des principes très-riches en azote et qui présentent une composition tout à fait identique.

Ainsi les matières azotées du blé ne diffèrent en rien, quant à leur composition, de celles que l'on obtient du sang ou de la chair des animaux. Ces matières, d'origine et de nature si diverses, renferment invariablement 16 pour 100 d'azote.

C'est là un fait considérable, qui a été mis complétement en évidence par le beau travail de MM. Dumas et Cahours, *sur les matières azotées neutres de l'organisation*. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VI, p. 385.) Cependant l'extraction de cette *viande végétale* contenue dans les blés présente certaines difficultés, lorsqu'on veut en déterminer exactement les proportions.

Pour fixer comparativement la valeur nutritive des farines, M. Boussingault a même renoncé à en extraire directement le gluten et l'albumine, et il a pensé qu'on arriverait plus sûrement à la connaissance de ces principes azotés, en déterminant la proportion d'azote contenue dans les farines (1).

De son côté, M. Peligot, dans un important travail sur la composition des blés, a déterminé, avec beau-

---

(1) Boussingault, *Économie rurale*, 2e édition, tome I, page 434.

coup de soin, les matières azotées qu'ils contiennent (1).

La seule méthode qu'il considère comme exacte est celle qui consiste, comme l'a fait M. Boussingault, à calculer la proportion des matières azotées d'après la quantité d'azote qu'elles fournissent, en admettant, avec MM. Dumas et Cahours, que ces matières contiennent en moyenne 16 pour 100 d'azote.

La détermination directe de l'azote ne présente d'ailleurs plus de sérieuses difficultés, depuis que M. Peligot a réussi, avec tant de succès, à mettre entre les mains des chimistes un procédé d'analyse exacte et rapide, comme un essai alcalimétrique (2).

L'azote a donc été dosé directement dans les variétés de blés que j'ai eus à ma disposition, et j'ai ensuite établi par le calcul leur richesse en gluten et en albumine.

Une partie de mes analyses a été faite en recueillant l'azote à l'état gazeux, d'après la méthode de M. Dumas. Toutefois, pour chasser complétement l'air de l'appareil, je me suis servi, comme l'a indiqué M. Millon, d'un générateur d'acide carbonique sec, agissant de concert avec une pompe. Une précaution qui m'a bien réussi pour éviter tout mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone ou d'oxyde d'azote, est de faire suivre le cuivre métallique d'une colonne d'oxyde de cuivre en grenailles, de 20 centimètres environ, fortement chauffée pendant la combustion. L'azote obtenu ainsi n'avait pas même l'odeur nitreuse habituelle; deux analyses d'un même blé s'accordaient toujours à moins de 1 millième.

Mais il faut bien reconnaître que cette méthode analytique est longue et pénible, car, pendant plusieurs heures, il faut maintenir à une température très-élevée un tube qui n'a pas moins de 1 mètre de long; tandis que le

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIX, page 5.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXIV, page 550.

procédé indiqué par M. Peligot donne d'une manière beaucoup plus rapide des résultats aussi rigoureusement exacts. Je m'en suis assuré, en analysant comparativement par les deux méthodes les mêmes variétés de blés.

Voici le tableau des analyses comparatives qui ont été faites dans le laboratoire de M. Peligot, au Conservatoire des Arts et Métiers, avec l'obligeant concours de M. J. Bouis :

NOMS DES BLÉS.	100 DE BLÉ SEC ONT DONNÉ : AZOTE	
	Mesuré à l'état de gaz.	Dosé à l'état d'ammoniaque au moyen de liqueurs titrées.
Blé de la Charmoise........	1,87	1,81
Blé blanc anglais...........	1,85	1,85
Pétanielle noire..	1,71	1,77
Blé Victoria de mars	2,45	2,45
Blé Hérisson...............	2,87	2,90

J'ai donc adopté avec une entière confiance, pour ces analyses, un procédé qui présente de si précieux avantages.

L'incinération des blés a été faite dans un fourneau à moufle ; on brûlait, dans une capsule de platine, 4 ou 5 grammes de blé desséché. J'ai constaté que la cendre obtenue ne variait pas sensiblement de poids, soit qu'elle fût fondue à une température élevée, soit que l'on évitât la fusion en la maintenant au rouge sombre.

Je me suis surtout attaché à étudier des variétés de blés prises à des sources bien authentiques. M. L. Vilmorin a mis une obligeance toute particulière à me fournir les variétés les plus intéressantes de sa riche collection.

Plusieurs blés importés d'Angleterre, et cultivés dans mon exploitation, sont également au nombre de ceux qui ont été analysés.

Le tableau qui suit présente l'ensemble des expériences et des analyses :

NOMS DES BLÉS.	BLÉ NORMAL.			100 DE BLÉ SEC contiennent :		GLUTEN ou albumine.	
	Densité.	Poids apparent du litre.	Eau pour 100 de blé.	Cendres.	Azote.		
		gr					
Pétanielle noire (Poulard) demi-tendre	1,290	739,6	14,10	2,14	1,71	10,68	Récolté à Verrières (Vilmorin).
Blé blanc anglais tendre	1,347	767,4	14,47	1,88	1,88	11,75	Récolté par M. Crespel (Pas-de-Cal.)
Blé récolté à Écorchebœuf en 1850....	1,350	748,8	15,90	1,89	2,03	12,68	Mal récolté.
Blé de la Charmoise..................	1,350	774,2	14,97	2,10	1,87	11,68	Envoi de M. Malingié.
Blé anglais, troisième année d'importat.	1,358	791,6	15,64	1,92	1,97	12,31	Récolté à Avrigny (Picardie).
Blé Barker's stiff straw importé en 1851.	1,371	793,3	16,51	1,88	1,83	11,43	Semé à Ecorchebœuf en 1851.
Blé blanc de Russie récolté à Neufchâtel.	1,378	816,0	15,00	1,97	2,03	12,68	Envoi de M. Mabire (Seine-Infér.).
Blé Hérisson (blé de mars, demi-tendre), 1851..............................	1,380	795,6	13,48	2,19	2,87	17,93	Récolté à Bruyères près Arpajon.
Blé Richelle de Naples, blanc, de mars, 1851..............................	1,381	801,1	14,13	2,11	2,23	13,93	Récolté à Vollerand (S.-et-Oise).
Blé Victoria de mars..................	1,381	745,4	15,49	2,02	2,45	15,31	Des environs de Pontoise.
Blé spalding récolté à Ecorchebœuf, 1851	1,382	782,3	14,69	2,03	1,98	12,37	Seine-Inférieure.
Blé Victoria récolté à Ecorchebœuf, 1851	1,384	784,5	13,27	1,92	1,89	11,81	Seine-Inférieure.
Blé Xérès très dur..................	1,384	803,6	13,60	1,91	1,94	12,12	Récolté à Bruyères près Arpajon.
Blé rouge de Russie, 7e année d'import.	1,385	795,0	13,65	1,77	1,93	12,06	Récolté à Neufchâtel (Seine-Infér.).
Blé cultivé aux environs de Pontlevoy...	1,388	775,0	12,81	1,61	2,00	12,50	Envoi de M. Malingié.
Blé triménia barbu de Sicile (de mars dur), 1851........................	1,390	803,0	14,25	2,11	2,20	13,75	Récolté à Verrières (Vilmorin).
Nonette ou géant de Sainte-Hélène, demi-dur, 1851..................	1,391	799,8	13,11	1,98	2,09	13,05	Récolté à Bruyères.
Blé Richelle de Grignon (tendre)......	1,396	805,8	14,11	1,87	1,99	12,44	
Blé Albert importé d'Angleterre en 1851.	1,398	815,3	16,11	2,13	2,15	13,43	Semé à Écorchebœuf en 1851.
Blé de Pologne (très-dur)...	1,407	746,2	12,20	2,18	2,61	16,31	Récolté à Verrières (Seine-et-Oise).
Moyennes............	1,379	784,1	14,37	1,98	2,08	13,01	

En rapprochant les résultats des expériences résumées dans ce tableau, on voit que la proportion d'azote a varié de 1,71 à 2,87 pour 100. Ces variations correspondent, pour le gluten, à 10,63 et 17,93.

Si l'on cherche à établir la relation qui peut exister entre le poids apparent des diverses espèces de blés examinés et leur richesse en matières azotées, on trouvera qu'il n'en existe aucune. Ainsi le blé blanc de Russie, dont le poids apparent est de 816,0, contient 12,68 de gluten, exactement comme le blé récolté à Écorchebœuf, en 1850, dont le poids n'est que de 748,8. Le blé de Pologne est un des plus riches en gluten ; il en contient 16,31 pour 100 : or, son poids apparent 746,2 est cependant un des plus faibles.

En classant les vingt variétés de blé du tableau, suivant leur richesse en matières azotées, on trouve que les dix premières contiennent, en moyenne, 11,86 pour 100 de gluten, le poids moyen de ces blés étant de 783,7.

La deuxième série des dix autres blés représente, en moyenne, 14,15 pour 100 de gluten, tandis que le poids moyen des blés reste à 784,62.

Ces expériences sont concluantes, et démontrent qu'il faut renoncer à chercher une relation entre le poids apparent des blés et leur valeur nutritive.

On remarquera, au contraire, que la densité des blés paraît augmenter assez géneralement avec la proportion de matière azotée. La densité 1,290 correspond à 10,68 de gluten, et la densité 1,407 à 16,81. On pourrait citer, il est vrai, quelques exceptions; cependant, en prenant des moyennes, on trouve que pour six variétés de blés dont les densités sont comprises entre 1,347 et 1,378, la proportion moyenne de gluten est de 12,09; tandis que pour douze autres espèces de blés, dont les densités varient entre 1,380 et 1,398, la proportion moyenne du gluten s'élève à 13,40 pour 100.

Il paraît donc exister une relation entre la valeur ali-

mentaire des blés et leur densité : d'autres faits viennent confirmer cette observation.

Les blés durs et glacés présentent les plus fortes densités ; ils contiennent aussi notablement plus de gluten que les blés tendres.

La qualité de ces blés durs les fait d'ailleurs rechercher sur certains marchés pour la confection des pâtes, telles que le macaroni et le vermicelle.

Pour la proportion des cendres, les plus grandes variations sont comprises entre 1,77 et 2,25 pour 100.

En cherchant à établir quelques rapprochements entre les qualités des différents blés et le résidu fixe qu'ils laissent par l'incinération, on remarquera que les blés les plus riches en gluten et les plus denses sont aussi ceux qui donnent le plus de cendres.

Il paraît donc exister une relation intime entre le résidu salin des blés et les principes azotés qu'ils renferment.

Les différentes espèces de blés possèdent, on le voit, des valeurs alimentaires fort différentes : c'est là un fait déjà bien établi par d'anciens et intéressants travaux, et confirmé par mes expériences.

Cependant on paraît peu disposé à se préoccuper, dans les transactions commerciales, d'établir le prix réel de l'un des produits qui sert de base à l'alimentation publique.

Supposons, par exemple, que l'on mette en vente le blé anglais n° VI du tableau, et le blé Hérisson récolté à Bruyères, près Arpajon ; les acheteurs donneront, sans hésiter, la préférence au blé anglais : son grain est tendre, bien nourri, très-homogène de forme ; tandis que si l'on consent à acheter le blé Hérisson, on lui imposera certainement une dépréciation, parce que ce blé se présente en petits grains glacés, généralement mal développés et de peu d'apparence.

Cependant, les expériences que nous allons mettre en regard de ces résultats pratiques prouvent que ce mode

d'appréciation est tout à fait inexact et mal fondé, si l'on veut bien attribuer une certaine valeur aux proportions de gluten et d'eau contenues dans les blés.

Ainsi, 100 kilogrammes du blé anglais (*barker's stiff straw*) contiennent $16^{k},51$ d'eau et $9^{k},54$ de gluten.

Cent kilogrammes de blé Hérisson, récolté à Bruyères, près Arpajon, contiennent $13^{k},48$ d'eau et $15^{k},51$ de gluten.

Ces chiffres montrent que si l'on s'attachait à acheter la plus forte proportion possible de gluten, il faudrait $162^{k},5$ du blé anglais pour équivaloir à 100 kilogrammes de blé Hérisson.

En d'autres termes, si l'on fixait à 25 francs le prix des 100 kilogrammes de blé Hérisson contenant 15,51 de gluten, on devrait payer seulement $15^{fr},37$ les 100 kilogrammes du blé anglais contenant $9^{k},54$ de gluten.

Mais il faut bien le reconnaître, ces utiles renseignements, quoique fondés sur l'expérience, auraient à lutter contre les exigences commerciales, et trouveraient peu de crédit sur les marchés.

Le consommateur exige, avant tout, qu'un bon blé fournisse une farine de première blancheur, et, par suite, un pain de *première qualité;* la blancheur des produits servant uniquement de base à leur valeur, la question de savoir si le blé renferme un peu plus ou un peu moins de principes nutritifs ne le préoccupe pas.

Aussi, par cette seule raison, que les blés riches en gluten, ordinairement durs et glacés, donnent une farine moins blanche que les blés blancs à écorce tendre, ils sont moins appréciés.

C'est là, assurément, un préjugé mal fondé; mais enfin, c'est un de ces préjugés populaires contre lesquels on ne peut rien. On aura beau prouver, par des expériences précises, que certains pains blancs de première qualité présentent une nourriture moins substantielle et moins répara-

trice qu'un pain légèrement bis ; le pain bis restera pour le consommateur un pain de *seconde qualité*, et ne sera recherché que par raison d'économie.

Dans certaines contrées de la France (et je citerai le département de la Seine-Inférieure, qui passe, avec raison, pour un des plus riches), le pain est, pour ainsi dire, le seul aliment des populations rurales.

Un ouvrier robuste de nos campagnes consomme dans sa semaine de 9 à 10 kilogrammes d'un pain compacte, et il n'achète pas plus de $\frac{1}{2}$ kilogramme de viande; du poisson salé, du beurre, des œufs complètent son régime quand son état de fortune le lui permet, mais le pain reste toujours son principal aliment.

Il n'était pas sans intérêt de rechercher quelle influence pourrait avoir l'emploi d'un blé plus ou moins riche en gluten, pour préparer une pareille ration de pain. Voici le résumé des expériences entreprises dans ce but :

On a déterminé exactement la proportion d'eau que renferme ce pain de ménage, beaucoup plus compacte que celui fourni habituellement par les boulangers. Chacun de ces pains pèse ordinairement 6 kilogrammes, et se conserve assez frais pendant une quinzaine de jours.

Le pain préparé et cuit dans ma ferme contenait :

Après onze jours	30,9	pour 100 d'eau.
Après sept jours.............	31,6	»
Après vingt-quatre heures.....	33,0	»

Moyenne des trois expériences, 31,8 d'eau p. 100 de pain.

Nous admettons qu'un homme de la campagne consomme par semaine 9 kilogrammes de ce pain ; mais cette ration se réduirait à $6^k,2$ (ou, en nombres ronds, à 6 kilogrammes), si la substance alimentaire était parfaitement privée d'eau par une dessiccation à + 100 degrés.

Supposons que, pour faire son pain, le consommateur

puisse se procurer, aux mêmes conditions, le blé anglais et le blé Hérisson.

Dans le premier cas, sa ration de 6 kilogrammes de pain contiendrait 108 grammes d'azote, soit 1,80 pour 100, comme le blé anglais; dans le second cas, cette même ration de 6 kilogrammes de pain contiendrait 168 grammes d'azote, soit 2,80 pour 100, comme le blé Hérisson.

Pour donner à ces résultats toute leur signification, nous représenterons ces proportions d'azote à l'état de *viande;* et en admettant, d'après mes analyses, que la viande de bœuf contienne 3,50 pour 100 d'azote et 68,14 d'eau, nous dirons : 108 grammes d'azote représentent 3085 grammes de viande; 168 grammes d'azote représentent 4800 grammes de viande. Différence en faveur du blé le plus riche en gluten, 1715 grammes de viande par semaine; soit 245 grammes par jour.

On voit que, dans les conditions indiquées, la ration alimentaire d'un homme se livrant à des travaux pénibles pourrait se trouver notablement améliorée, sans plus de dépenses pour lui, en sachant choisir, pour faire son pain, un blé riche en gluten.

Pour de grands approvisionnements, comme ceux de l'armée, on comprend l'importance de ces observations. Un biscuit préparé avec les blés les plus riches en *viande végétale* offrirait aux troupes une nourriture plus substantielle, sans exiger pour cela une augmentation dans les frais d'acquisition ou de transport. Ce serait là un avantage sérieux, surtout pour la marine : on l'obtiendrait facilement, en donnant la préférence aux blés durs et glacés qui sont généralement plus riches en gluten que les autres variétés de blés. L'Administration pourrait d'ailleurs s'éclairer d'une manière plus complète sur la richesse alimentaire des blés qui lui sont proposés, en faisant faire quelques analyses très-simples. La valeur considérable des livraisons

justifierait l'application d'une mesure qui ne présente pas d'objections sérieuses.

Deux grands intérêts se trouvent en présence dans l'important commerce des grains, celui du consommateur et celui du producteur. Nous venons d'exposer avec détail quel serait l'intérêt du consommateur : quant au producteur, dans les conditions qui lui sont faites aujourd'hui, il n'a aucun avantage à cultiver des variétés de blés qui ne deviennent riches en matières azotées qu'en appauvrissant notablement le sol, puisque sur les marchés on donne le prix le plus élevé aux blés blancs, qui contiennent en général une moins grande proportion d'azote.

Le rapprochement de quelques nombres tirés de nos analyses, pourra éclairer l'agriculteur intelligent sur l'intérêt qu'il aurait à cultiver une variété de blé plutôt qu'une autre.

Nous admettrons que, pour deux variétés de blé qui donnent un égal rendement dans le même sol et dans les mêmes conditions de culture, la proportion d'azote pourra varier de 1,8 à 2,8 pour 100. Ces blés seront, par exemple, le blé anglais et le blé Hérisson, qui nous ont déjà servi de types.

Dans une exploitation où l'on récolterait 50000 kilogrammes de grains (ou 600 hectolitres environ), la proportion d'azote enlevée au sol par la récolte du blé anglais serait de 782 kilogrammes; cette proportion s'élèverait, au contraire, à 1217 kilogrammes pour le blé Hérisson. La différence de 435 kilogrammes d'azote qui existe entre les deux récoltes représente 87000 kilogrammes de fumier de ferme contenant 0,5 d'azote pour 100, quantité plus que suffisante pour fumer 2 hectares de terrain.

Le prix de l'azote est chose trop importante dans une exploitation pour qu'il soit enlevé au sol sans profit pour l'agriculteur.

En résumé, tant que seront maintenues les conditions qui servent aujourd'hui de bases aux transactions commerciales, le producteur aura grand intérêt à livrer au consommateur les blés les moins riches en matières azotées.

On a souvent agité la question de savoir si le blé récolté dans un état plus ou moins avancé de maturité possède des propriétés alimentaires différentes.

La Société centrale d'Agriculture de la Seine-Inférieure avait chargé tout particulièrement plusieurs de ses membres d'étudier cette intéressante question. Notre savant collègue et ami M. Girardin a bien voulu me confier le soin d'analyser des blés récoltés à divers degrés de maturité par deux agriculteurs distingués, membres de la Société.

J'ai résumé, dans le tableau suivant, les résultats de mes analyses :

ANALYSES DE BLÉS RÉCOLTÉS A DIFFÉRENTS ÉTATS DE MATURITÉ.	EAU pour 100 de blé normal.	100 DE BLÉ SEC CONTIENNENT : AZOTE Trouvé.			GLUTEN calculé.
		1.	2.	Moyenne.	
Expérience N° I.					
Blé de l'espèce anglaise spalding, cultivé et récolté par M. Fauchet, le 24 juillet 1852, grain en pâte molle	16,7	2,27	2,16	2,21	13,81
Même variété de blé, coupé le 29 juillet 1852, grains commençant à faire farine	16,4	2,33	2,29	2,31	14,43
Même variété de blé, coupé le 6 août 1852, grains complétement résistants.	16,2	2,23	2,23	2,23	13,93
Expérience N° II.					
Blé cultivé et récolté par M. Mésaize, dans un bon terrain, sablonneux, le 15 juillet 1852, grains en pâte molle	17,41	2,13	2,15	2,14	13,34
Même variété de blé, coupé le 21 juillet 1852, grains déjà assez fermes	16,94	2,04	2,05	2,04	12,74
Même variété de blé coupé en parfaite maturité	16,54	2,32	2,32	2,32	14,50

L'examen de ce tableau conduit à cette conclusion, que, dans les deux expériences, la quantité d'eau diminue à mesure que la maturité du grain augmente.

On remarque aussi certaines variations dans la proportion du gluten; mais elles sont peu importantes, et ne paraissent pas suivre une marche déterminée.

Dans l'expérience n° II, le grain arrivé à sa complète maturité contient le plus d'azote; dans l'autre expérience, cette conclusion ne se confirme pas.

J'ai d'ailleurs l'intention de compléter, par de nouvelles recherches, l'étude de ce sujet, qui offre un véritable intérêt.

Le blé récolté pendant l'année 1852 a présenté, dans presque toutes les localités, ce remarquable phénomène, qu'il était déjà mûr et bon à couper sans que le grain eût cependant atteint son entier développement; il est resté maigre et ridé, en sorte que la proportion du *petit blé* séparé par le crible était plus considérable qu'à l'ordinaire.

J'ai cru intéressant d'examiner si, dans une même variété de blé, les gros grains, parfaitement développés, ont la même composition que les grains maigres et ridés. Voici le résumé de ces expériences :

ANALYSE DE GRAINS CHOISIS DANS UNE MÊME VARIÉTÉ DE BLÉ.	EAU pour 100 de blé normal.	100 DE BLÉ SEC CONTIENNENT : AZOTE Trouvé. 1.	2.	Moyenne.	GLUTEN calculé.	CENDRES.
Blé spalding, grains maigres et choisis, de la récolte 1852.	17,9	2,48	2,48	2,48	15,50	2,25
Même blé, gros grains choisis, de la récolte de 1852....	19,1	2,33	2,34	2,33	14,56	2,21
Blé Victoria, grains maigres choisis, de la récolte de 1852.	16,8	2,43	2,45	2,44	15,25	2,18
Même blé, gros grains choisis, de la récolte de 1852....	17,58	2,05	2,11	2,08	13,00	1,97
Blé Albert, grains maigres choisis, de la récolte de 1852.	18,34	2,57	2,62	2,59	15,62	2,11
Même blé, gros grains choisis, de la récolte de 1852....	18,70	2,36	2,35	2,35	14,68	2,08

Ces analyses montrent que, dans les trois variétés de blés examinés, les grains maigres contiennent notablement plus de gluten que les gros grains : ce fait ressort surtout pour la variété du *blé Victoria*, où une différence très-marquée existait entre les grains maigres et les gros grains qui avaient atteint un degré de développement remarquable. Dans la variété du blé *spalding*, les grains étaient plus généralement maigres et ridés ; aussi les différences sont-elles moins sensibles.

Ces faits portent à croire que, dans une certaine phase de leur croissance, les grains de blé contiennent une proportion égale de matières azotées, et il semble que, dans la dernière période de leur développement, la matière féculente vient s'ajouter peu à peu aux principes azotés : c'est ainsi que pourrait s'expliquer comment, dans une même variété de blé, le grain maigre contient, relativement à son poids, plus d'azote que le gros grain.

Quant à la proportion d'eau, elle reste notablement plus considérable dans les gros grains que dans les grains maigres.

Dans les exploitations rurales, le *petit blé* est généralement consacré à faire le pain nécessaire à la consommation des gens de la ferme. Nos expériences démontrent que cet usage se trouve être rationnel en même temps qu'économique, puisque le petit blé, composé presque exclusivement de grains maigres, contient moins d'eau et plus de matières azotées que les gros grains, dont la valeur marchande est d'ailleurs plus considérable.

On objectera peut-être qu'à l'épreuve de la meule, les blés maigres rendront plus d'écorce, et une farine moins blanche et moins abondante que les gros grains très-féculents. C'est là un fait que je n'ai pas encore été à même de constater directement.

Il serait cependant d'un grand intérêt de déterminer, par des expériences comparatives, les proportions de *farine* et d'*issues* qu'il est possible d'extraire des différents blés. Mais

ce rendement en farine doit nécessairement varier pour la même espèce de blé, suivant que les moyens d'extraction sont plus ou moins parfaits. Les meules grossières de nos campagnes ne peuvent fournir des produits comparables, ni en qualité ni en quantité, à ceux des moulins perfectionnés. Il faut espérer que cette partie si importante de l'histoire du blé pourra être étudiée sur une assez grande échelle, pour donner des résultats de quelque valeur.

Les Sociétés d'agriculture et les Conseils généraux ont été consultés sur la question de la vente des grains, soit au poids, soit au volume. Chacun de ces deux systèmes a trouvé ses défenseurs, et, après de nombreuses discussions, on continue à vendre aujourd'hui, sur les différents marchés, indistinctement au poids ou au volume. Un des plus graves inconvénients de cet état de choses est que, dans une même contrée, les systèmes les plus divers servent de base à la vente des grains. Ainsi, dans le département de la Seine-Inférieure, le *sac de blé* représente tantôt 2 hectolitres, tantôt 160, 165, 180 ou 200 kilogrammes, suivant qu'il est vendu sur un marché ou sur un autre.

Il en résulte une confusion d'autant plus grande, que ces systèmes si différents sont mis en pratique dans des localités quelquefois très-rapprochées.

Un calcul, assez compliqué, devient alors nécessaire pour établir la relation qui existe entre les prix cotés sur les différents marchés.

Le Gouvernement s'est déjà préoccupé de ces inconvénients; en prenant l'avis des Sociétés d'agriculture et des Conseils généraux, il avait sans doute pour but de s'éclairer sur l'opportunité de réglementer le commerce des grains, en établissant sur tous les marchés une base uniforme. Chacun apprécierait les avantages d'une pareille mesure.

En adoptant pour base la vente au poids, le Gouvernement ne ferait que réglementer ce qui se pratique chaque jour. La vente au volume, telle qu'elle s'opère aujourd'hui,

n'est en réalité qu'une vente au poids, puisqu'en achetant 1 hectolitre de grain, on exige toujours qu'il pèse un poids déterminé; en sorte que pour fournir le poids qui lui est demandé, le vendeur est obligé de livrer beaucoup plus que la mesure. L'hectolitre, *avec son comble*, représente alors 110 litres et souvent même 115 litres de grain.

Si, d'un autre côté, on ne vend exactement que 100 litres de blé, on règle le prix en prenant pour base le poids du grain contenu dans la mesure.

Dans la pratique, le poids sert donc à régler le prix des grains : seulement, au lieu de prendre pour base une unité de poids, comme 100 kilogrammes par exemple, on adopte les poids les plus différents.

Il est bon de rappeler encore ici quelles difficultés se présentent lorsqu'il s'agit de mesurer exactement un volume déterminé de grain. On sait aussi avec quelle habileté certains individus parviennent à mesurer le grain toujours à leur profit.

La vente au poids aurait donc encore cet avantage que la balance donne toujours des résultats certains et comparables.

J'ai cherché à savoir si le poids d'une mesure déterminée de grains pouvait donner d'utiles indications sur la valeur alimentaire de ce grain : je crois avoir démontré, par les expériences décrites dans ce Mémoire, que l'on ne peut pas apprécier la qualité d'un grain d'après son poids apparent, puisque ce poids, qui dépend presque exclusivement de la forme du grain, n'est généralement pas en rapport avec sa densité réelle.

Il me paraît donc impossible d'admettre qu'il y ait un intérêt quelconque pour celui qui achète 100 kilogrammes de blé, à savoir le poids de l'hectolitre de ce même blé.

Pour les personnes expérimentées, le maniement et l'aspect du grain leur indiquent d'ailleurs avec certitude si le grain est convenablement préparé, et s'il ne contient qu'une quantité d'eau normale.

La vente au poids, en prenant une base uniforme, ne présente donc, suivant moi, aucun inconvénient sérieux; elle remplacerait avec avantage un système mixte, qui amène une grande confusion dans le commerce des grains.

Je serais heureux si ces considérations, fondées sur des expériences précises, pouvaient aider à la solution d'une question qui intéresse vivement l'agriculture pratique, et qui, à ce titre, ne peut manquer de mériter l'intérêt de l'Administration.

L'ensemble des faits contenus dans ce Mémoire m'a conduit aux conclusions générales qui suivent :

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Le poids d'un volume déterminé de blé dépend de la méthode suivie pour le mesurer, de la densité réelle des grains, de leur forme, enfin de leur état d'hydratation.

La densité réelle des grains n'est pas généralement en harmonie avec leur poids apparent : on peut trouver que la densité la plus élevée correspond à un des plus faibles nombres pour le poids apparent du litre; d'un autre côté, un poids apparent très-élevé peut correspondre à une densité au-dessous de la moyenne.

Les plus grandes variations que subit le poids apparent des blés doivent être attribuées, presque exclusivement, à la forme même du grain; ainsi le blé le plus lourd présentera une forme ovoïde ou globulaire homogène, ce qui permet aux grains de se placer plus également et en plus grande quantité dans la mesure.

La proportion d'eau dans les blés examinés varie entre 12 et 19 pour 100 comme limites extrêmes : chaque espèce de blé paraît s'assimiler une quantité d'eau normale, qu'il retient avec une certaine affinité dans les circonstances atmosphériques ordinaires. Par une dessiccation fractionnée, le grain éprouve une contraction sensible; sa densité aug-

mente, mais le poids apparent du litre diminue. En absorbant de l'eau, le grain se gonfle, la densité et le poids apparent du litre vont en diminuant. Le grain, gonflé par une absorption d'eau accidentelle, ne reprend pas son volume primitif par la dessiccation, son poids apparent et sa densité deviennent et restent très-faibles.

La proportion de gluten a varié de 10,68 à 17,93.

Il n'existe aucune relation entre le poids apparent des diverses espèces de blés examinés et leur richesse en matière azotée.

La proportion de gluten paraît généralement augmenter avec la densité des blés.

Les blés durs et glacés présentent les plus fortes densités, et contiennent aussi plus de gluten que les blés tendres.

Les blés examinés ont donné de 1,77 à 2,25 de cendres; on trouve généralement réunies dans le même blé, avec la plus grande proportion de cendres, la richesse en gluten et la plus forte densité.

En prenant pour base du prix des blés leur richesse en gluten, on devrait payer 25 francs ou 15^{fr},37 les 100 kilogrammes d'un blé, suivant qu'il contiendrait 15,51 de gluten, comme le blé Hérisson, ou 9,54, comme certain blé anglais.

En choisissant, pour faire son pain, un blé plus ou moins riche en gluten, l'ouvrier qui consomme environ 2 $\frac{1}{2}$ livres de pain par jour, peut augmenter sa ration quotidienne d'une quantité de matière azotée correspondant à $\frac{1}{2}$ livre de viande de bœuf.

Dans les conditions qui servent aujourd'hui de bases aux transactions commerciales, le producteur n'a aucun intérêt à livrer au consommateur des blés riches en matières azotées; ces variétés de blés, ordinairement durs et glacés, appauvrissent notablement le sol, et sont presque toujours dépréciées sur les marchés, parce qu'elles fournissent une farine un peu moins blanche que les blés blancs à écorce tendre.

L'analyse des blés récoltés à différents états de maturité montre que la quantité d'eau diminue dans le grain à mesure que la maturité augmente.

Il existe aussi une certaine variation dans les proportions de gluten contenue dans ces blés. Ces variations sont cependant peu importantes, et ne paraissent pas suivre une marche déterminée.

Dans une même variété de blé, les gros grains parfaitement développés contiennent plus d'eau et moins de gluten que les grains maigres.

Le poids de l'hectolitre de blé ne donnant que de très-faibles indications sur la qualité du grain, la vente au volume ne présente que des inconvénients.

Le Gouvernement, en établissant la vente au poids sur une base uniforme, rendrait un véritable service à l'agriculture en faisant cesser la confusion qui existe aujourd'hui sur les marchés, par l'emploi d'un système mixte.

PIÈCES A L'APPUI DE LA THÉORIE DE LA FORMATION DES ROCHES VOLCANIQUES;

PAR M. LE Dr A. STRENG.

Un des phénomènes les plus étranges qu'offre la géologie, est la grande différence des caractères pétrographiques des laves sorties à différentes époques du même volcan, et quelquefois aussi du même cratère. Ce fait est d'autant plus surprenant, que les éruptions volcaniques sont beaucoup plus rapprochées les unes des autres que ne l'ont été celles qui ont produit les anciennes chaînes de montagnes.

La différence remarquée entre les produits plus ou moins âgés nés du même volcan, peut avoir été produite par deux causes différentes. Elle peut avoir été provoquée par un

changement dans la constitution chimique des laves qui se sont succédé, ou bien dans un changement de la pression, ou de la température, dont l'effet est de transformer la même roche siliceuse liquide en un mélange solide de silicates de compositions variées.

Pour pouvoir observer les rapports existant dans la composition des différentes roches nées d'une même masse éruptive et celle de cette dernière, il faut se servir de la composition moyenne de chacune d'elles, abstraction faite de la nature et des proportions des minéraux qui s'en sont séparés. C'est en s'appuyant sur la composition chimique moyenne des roches de l'Islande, que M. Bunsen (1) a prouvé qu'elles sont toutes formées par l'union en proportions variées, et susceptibles d'être fixées à l'avance par le calcul de deux seules masses éruptives. Ces deux espèces de roches, qu'on retrouve dans la haute Arménie tout aussi bien qu'en Islande, sont produites par deux foyers volcaniques, et présentent toujours la même composition chimique, quelle que soit d'ailleurs leur différence minéralogique; elles constituent donc les roches extrêmes de ces deux pays.

L'analyse indique que les silicates des deux sources qui alimentent le foyer volcanique sont composés de la manière suivante :

	Masse trachytique normale.	Masse pyroxéniq. normale.
Acide silicique	76,67	48,47
Oxyde aluminique et ferreux	14,23	30,16
Oxyde calcique	1,44	11,87
Oxyde magnésique	0,28	6,89
Oxyde potassique	3,20	0,65
Oxyde sodique	4,18	1,96
	100,00	100,00

(1) *Poggendorff's Annalen*, 3 Reihe, Band. XXIII, S. 197. Processe der vulkanischen Gesteinsbildung Islands, von prof. Bunsen.

La composition de la masse trachytique normale correspond à la composition moyenne de la série des roches les plus riches en acide silicique, quelle que soit d'ailleurs la différence de leurs caractères minéralogiques. Celle de la masse pyroxénique sert de type à toutes les roches basiques, dont les caractères minéralogiques sont aussi fort variables. On trouvera entre ces deux extrêmes une quantité de roches nées de leur union, et dans lesquelles le calcul permet de découvrir sans peine la proportion de chacune de leurs parties constituantes. Il suffit, pour cela, de désigner par s la quantité en centièmes de l'acide silicique dans la masse trachytique normale, par σ celle de l'acide silicique dans la masse pyroxénique normale, et par S celle de l'acide silicique contenue dans une roche mélangée. On désigne par α la quantité de masse pyroxénique normale qu'il faut unir à une partie de masse trachytique pour reproduire la composition de la roche mélangée, et arriver au but à l'aide de cette équation :

$$\frac{s + \alpha\sigma}{1 + \alpha} = S,$$

$$\frac{s - S}{S - \sigma} = \alpha.$$

Connaissant la valeur de α, il est facile de trouver par le calcul la proportion relative de tous les autres éléments de la roche mélangée.

La découverte de l'identité de composition entre les roches de l'Islande et celles de la haute Arménie donnait à croire que les lois qu'on en aurait tirées seraient applicables aussi aux roches nées durant la dernière période d'éruption, et placées entre ces deux pays. C'est dans le but de vérifier cette hypothèse, que j'ai analysé un certain nombre de roches recueillies par M. le professeur Bunsen aux îles Féroë et en Islande, ainsi que quelques trachytes de la Hongrie, que je dois à l'obligeance de M. le professeur Glocker.

J'ai suivi pour ce travail le procédé analytique appliqué par M. Bunsen à l'analyse des roches de l'Islande; le voici : Quand la roche a une pâte fine, on en pulvérise 30 grammes, qu'on tamise avec soin et mélange ensuite. Quand, par contre, elle est à gros grains ou porphyrique, on en prend 60 à 80 grammes, afin d'éviter que la composition moyenne ne soit influencée par la prépondérance accidentelle de l'une ou l'autre des parties constituantes de la roche. Après avoir pulvérisé le tout, on en prélève 15 grammes qu'on traite comme nous l'avons dit tout à l'heure. On fond $1^{gr},2$ à $1^{gr},5$ de la poudre avec du carbonate sodique, on dissout la masse calcinée dans du chloride hydrique étendu d'eau, on sépare l'acide silicique, et l'on précipite dans la liqueur filtrée les oxydes ferrique et aluminique par l'ammoniaque. En versant à certaines fois sur ce précipité de l'eau bouillante non aérée, qu'on décantait ensuite, on finit par lui enlever la totalité des sels qu'il retenait mécaniquement. On verse ensuite le précipité sur un filtre où on le lave encore une fois à l'eau bouillante, et d'où on le fait passer, à l'aide du bec d'une plume, dans un creuset de platine où l'on fait tomber aussi les dernières traces du précipité enlevées au filtre à l'aide d'un peu de chloride hydrique. Dès que tout le précipité s'est dissous dans le chloride hydrique, on en précipite à chaud l'oxyde ferrique par de la potasse absolument pure, et l'on jette le tout sur le filtre, où on avait recueilli d'abord le mélange des deux oxydes, et on le lave à l'eau bouillante. Comme la présence du chlorure ammonique dans le précipité d'oxyde aluminique peut donner naissance, pendant la calcination, à une petite quantité de chlorure aluminique qui, étant volatile, diminuerait ainsi la quantité de cette base, il faut prendre la précaution suivante : On acidifie légèrement la dissolution potassique, et l'on en précipite ensuite l'oxyde aluminique avec un mélange d'ammoniaque et du sulfhydrate ammonique; puis on lave le précipité par décantation, à l'eau

bouillante, avant que de le recueillir sur le filtre. Pour débarrasser l'oxyde ferrique des traces d'acide silicique, d'oxyde manganique, de chaux, ainsi que de magnésie qu'il pouvait avoir retenues, on le calcina et le dissolvit ensuite dans du chloride hydrique, d'où on le précipita de nouveau par l'ammoniaque. La solution filtrée fut acidulée et ajoutée à la solution principale, d'où l'ammoniaque précipita, en général, des traces d'oxyde aluminique qu'on ajouta au précipité de cet oxyde après l'avoir filtré à part.

On sépara la chaux et la magnésie de la liqueur filtrée, par l'oxalate ammonique et le phosphate sodique.

Pour doser l'acide carbonique, nous employâmes un petit appareil en verre, dans lequel on déplace l'acide gazeux par du chloride hydrique. La différence indique le poids de l'acide carbonique dégagé.

Pour doser les alcalis, nous avons pris $0^{gr},5$ à 1 gramme des silicates, auxquels on ajouta un peu d'eau, puis huit à dix gouttes d'acide sulfurique avant que d'exposer la masse à l'action des vapeurs de fluoride hydrique dans une boîte en plomb. Cette addition d'acide sulfurique empêche qu'il ne se forme à la surface de l'essai une croûte solide qui entrave l'action ultérieure du fluoride hydrique. Au bout de huit jours, déjà la décomposition du silicate était complète; on évaporait alors l'acide sulfurique, et dissolvait le résidu dans le chloride hydrique. Après avoir séparé l'acide sulfurique de cette dissolution par le chlorure barytique, et précipité à la fois les oxydes aluminique et ferrique, calcique et barytique par l'ammoniaque, le carbonate et l'oxalate ammoniac, on concentre la solution filtrée, et la calcine pour en séparer le chlorure ammonique. Après avoir encore une fois répété les mêmes opérations, on calcine le résidu avec de l'oxyde mercurique pour séparer la magnésie. Puis on dose dans le résidu fondu de la solution filtrée le chlorure potassique, à l'aide du chlorure platinique.

Pour doser l'eau, on calcina l'essai dans un tube de verre,

et recueillit les vapeurs d'eau dans un tube plein de chlorure calcique.

Les caractères pétrographiques des roches volcaniques instables permettent de les partager en trois groupes principaux : 1° les trachytiques; 2° les pyroxéniques; 3° les palagonitiques. Au premier groupe appartiennent le trachyte proprement dit, le porphyre trachytique, la dolérite trachytique, la phonalite, la perlite et l'obsidienne. La plus grande partie de ces roches sont caractérisées par la prédominance de l'albite, et du feldspath vitreux dans leur pâte où manquent le labrador, l'augite et l'olivine. Les roches pyroxéniques comprennent le basalte proprement dit, l'anamésite, la dolérite, la leucitophyre, la dolérite néphélique, ainsi que toute une série de roches qui, dans les îles d'Islande, Féroë et d'Écosse, ont été séparées, sous le nom de *trapp volcanique,* d'avec les basaltes. Cette roche diffère des basaltes essentiellement, en ce qu'elle est plus ancienne qu'eux, de même aussi en ce qu'elle se présente, en général, dans les roches de sédiment, sous forme de lames superposées, de filons, ou de couches puissantes. On n'y trouve que très-rarement de l'olivine, ce minéral si caractéristique du basalte. Du reste, ce trapp volcanique affecte aussi la structure en colonnes hexagonales du basalte.

Les tufs palagonitiques sont essentiellement formés de grains palagonitiques lâchement unis entre eux, et produisent ainsi des roches entières, ou bien cimentent entre eux des débris de roches dont ils font ainsi des conglomérats. On les rencontre tant dans les anciennes que dans les nouvelles formations palagonitiques.

Dans son étude des îles Féroë (1), Forchhammer nous apprend que leurs caractères géologiques les rapprochent beaucoup de l'Islande. Ce géologue range leurs roches dans

---

(1) *Det kongelige Danske Videnskabernes selskabs naturvidenskabelige og mathematiske Afhandlinger,* II Decl., p. 59, kiobenhaven, 1826.

les quatre catégories suivantes : 1° le vieux trapp; 2° le trapp plus jeune contenant du feldspath; 3° un basalte qui coupe les deux roches précédentes; 4° un tuf (palagonitique) qui se dépose entre ces différentes roches. Le trapp vieux, ainsi que le jeune, riche en feldspath, se ressemblent par la plupart de leurs caractères, et présentent les mêmes modifications. En effet, tantôt ils prennent la couleur grise ou noire des basaltes, une cassure esquilleuse sur laquelle on distingue des points chatoyants, sont sonores, fondent devant le chalumeau en un verre noir, et se décomposent avec le temps en une masse argileuse, tandis que d'autres fois ils affectent la couleur gris-cendré clair et la cassure des dolérites. Alors ils ne présentent plus de points chatoyants, sont faciles à briser, ne rendent plus de son quand on les frappe, et possèdent une structure amygdaloïde.

La variation provoquée dans la couleur de ces deux roches, tant par la différence de cohésion que par celle du degré d'oxydation du fer, est considérable, puisqu'elle s'étend du gris et du noir jusqu'au brun, au rouge et au vert. Malgré la grande analogie et le passage si insensible qu'il y a de l'une à l'autre, ces deux roches se distinguent cependant, parce que le feldspath, qui est très-rare dans le vieux trapp, se rencontre presque toujours dans le nouveau. Suivant la nature des minéraux contenus dans ses amygdaloïdes, M. Forchhammer divise le jeune trapp feldspathique en trois variétés : 1° porphyre à base doléritique (feldspath et argile) avec une quantité plus ou moins grande de cristaux de feldspath vitreux; 2° amygdaloïde à base doléritique de couleur grise, verte, rouge ou jaune, et moins riche en cristaux de feldspath vitreux; ses amygdaloïdes sont fréquemment remplies de zéolithes, de quartz ou de chlorite; 3° roche basaltique compacte dont la teinte varie, du noir au brun foncé, avec des cristaux de feldspath ordinaire, mais non pas vitreux.

Le tuf palagonitique qui, suivant les circonstances locales,

a subi la métamorphose tantôt zéolithique, tantôt pneumatolytique (1), donne naissance à des dépôts peu considérables, tantôt compactes, d'autres fois poreux, d'aspect mat, et dont la couleur est rouge, brune, verte ou verdâtre. Sa cassure est conchoïde; il fond en une masse noire devant le chalumeau, et se fait remarquer en ce qu'il contient du cuivre natif.

L'alternance de ce tuf palagonitique avec le trapp vieux et jeune permet d'étudier l'ordre dans lequel leurs lits se sont déposés. Les montagnes des îles Féroë se dirigent, comme celles de l'Islande, vers le nord; cette direction s'incline vers le nord-est des îles du nord, et vers le sud-est dans celles du sud; en sorte que les couches géologiques des îles extérieures s'inclinent sous un angle de 4 à 10 degrés vers celles des montagnes des îles intérieures: la partie de ces îles qui s'élève au-dessus de la mer semble représenter la moitié d'un bassin jadis complet.

Le vieux trapp, que caractérise l'absence du feldspath vitreux, est limité aux îles Suderöe et Myggenaes; il est formé de couches d'amygdaloïde grise alternant avec une roche basaltique noire qui se divise souvent en colonnes hexagonales: ces deux roches n'étant pas nettement séparées l'une de l'autre, se confondent insensiblement. C'est sur cette formation que se dépose, dans les îles du nord, le jeune trapp, caractérisé par sa richesse en feldspath vitreux et en minéraux zéolithiques. Il subit toute une série d'altérations faciles à suivre à Stromoë. On trouve, au centre de cette île, une roche trappique bien foncée, à gros grains, et remplie de gros cristaux de feldspath vitreux, dans laquelle on voit disparaître insensiblement les dépôts granuleux, tandis que sa couleur, foncée d'abord, passe au gris jaune, que le feldspath devient de plus en plus rare, et que la roche se remplit d'amygdaloïdes.

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, 3 Reihe, Bd XIII.

Les roches basaltiques proprement dites, et que Forchhammer appelle *trapp irrégulier*, n'occupent que le second rang et produisent des filons d'aspect souvent columnaire, et qui coupent presque toujours verticalement les roches trappiques stratifiées. On trouve une roche analogue au centre de l'île de Stromoë, où elle constitue une roche de 100 pieds d'épaisseur d'aspect columnaire, et qui descend du sommet du rocher de Nigva. Elle ressemble à un courant de lave qui, descendant du rocher de Nigva vers la mer, aurait été arrêté dans sa course. Les roches de cette espèce atteignent jusqu'à une hauteur de 1800 pieds et coupent les couches des autres roches du côté de l'ouest, et sous un angle d'autant plus ouvert, que l'on s'approche davantage de l'est. Outre les roches dont nous venons de parler, on trouve encore des couches spéciales riches en lignites, qui remplacent quelquefois le tuf palagonitique et sont ordinairement formées d'une argile dure et infusible, d'argile schisteuse noire mélangée de charbon et de rognons de carbonate ferreux.

Au sud-est et au nord de l'Irlande et de l'Écosse, on voit cette disposition des montagnes se simplifier beaucoup. Là, le trapp volcanique coupe, sur une grande étendue, les montagnes d'ancienne formation, et s'étend sur la plupart des îles de l'Écosse où il prend souvent cette célèbre structure en grosses colonnes qui a, pendant si longtemps, occupé le monde scientifique. Ce sont les gigantesques colonnes de cette roche qui ont produit la chaussée des Géants, en Irlande, de même aussi que la grotte de Fingal, dans l'île de Staffa; elles présentent une grande uniformité de conformation. Cette roche possède la couleur foncée et la structure homogène du basalte, dont elle diffère en ce qu'elle ne contient guère d'olivine.

Les formations trachytiques et basaltiques de la Hongrie présentent des caractères tout différents de ceux des produits de la période volcanique dans les latitudes élevées. Ici

dominent les roches pyroxéniques, tandis qu'en Hongrie ce sont les roches trachytiques, quoiqu'on y rencontre cependant aussi des basaltes.

Les montagnes trachytiques apparaissent au nord de la grande plaine hongroise, au sud des Carpathes, où elles constituent cinq groupes principaux n'ayant pas de relation entre eux, et dans lesquels les montagnes en cône arrondi alternent avec les collines qui descendent insensiblement vers la plaine. On ne trouve, dans ce pays-là, pas plus de cratères que de courants de laves, et les roches y sont ordinairement massives, au lieu d'être stratifiées, comme celles de l'Islande et de Féroë.

Beudant (1) trouve cinq espèces minéralogiques différentes dans ces roches : 1° le trachyte proprement dit; 2° le porphyre trachytique; 3° la perlite; 4° le porphyre meulier, et 5° des conglomérats de toutes ces roches. Ces roches ont, en général, l'aspect du porphyre, ce qui vient de ce qu'elles contiennent, disséminés dans leur pâte, des feldspaths vitreux, de la hornblende et autres; elles sont tantôt compactes, tantôt boursouflées. La structure du trachyte est, en général, celluleuse et scoriacée; celle de la perlite, analogue à la structure de la pierre ponce; et celle du porphyre trachytique, en général compacte. La base principale de ces roches est le hornstein.

Le trachyte vrai possède une cassure esquilleuse, est souvent à moitié vitrifié, modifié par voie pneumatolytique; il ressemble alors à de la terre cuite, possède une couleur variable, foncée en général, et renferme de la hornblende, ainsi que du fer magnétique. La base des porphyres trachytiques est généralement feldspathique et assez pure, de couleur passant du rouge clair jusqu'au brun; ils ont un éclat vitreux ou gras, ont une cassure grossièrement es-

---

(1) *Voyage minéralogique et géologique en Hongrie, en 1818*; par F.-L. Beudant.

quilleuse, se changent souvent en une substance ayant l'a pect de hornstein, et contiennent surtout des cristaux de quartz, ainsi que des calcédoines. La perlite est essentiellement formée d'une masse vitrifiée qui se change insensiblement en roche dure vitrifiée ou pierreuse et en feldspath esquilleux, qui affecte quelquefois la forme de petites sphères, et qu'accompagnent la pierre ponce, ainsi que les laves scoriacées. Le porphyre meulier a une pâte terne, une cassure terreuse qui prend quelquefois l'aspect du jaspe ou du hornstein, et renferme souvent du quartz isolé.

On ne trouve pas toujours chacune de ces roches dans les groupes de montagnes trachytiques; mais, et quoiqu'elles ne soient pas stratifiées, elles conservent toujours entre elles de certains rapports, puisqu'elles affectent toujours la même position les unes vis-à-vis des autres. Le trachyte occupe le centre du groupe dont il constitue les montagnes les plus élevées, tandis que le porphyre trachytique forme les montagnes plus basses qui s'étendent toujours au pied des premières. Plus loin, se présente la perlite, et enfin, le porphyre meulier.

Les conglomérats trachytiques qui recouvrent d'autres roches, se distinguent tant par la nature des débris qu'ils renferment que par celle de leur superposition. Ils sont formés, pour la plupart, de débris de trachyte ou de perlite, et ne contiennent que rarement ceux des autres roches. Les conglomérats trachytiques s'accumulent dans le voisinage des trachytes, où ils atteignent une hauteur considérable; ensuite viennent ceux qui contiennent des scories, et enfin ceux qui renferment la ponce et qui atteignent, en général, la plaine, où ils s'étendent au loin. La grosseur des roches contenues dans ces conglomérats est quelquefois considérable, tandis que, d'autres fois, elle se réduit au point de les faire ressembler à des amas de sable, ou même de terre. On trouve aussi des conglomérats qui, contenant des cristaux bien définis de feldspath et de hornblende, prennent

tout l'aspect du porphyre. On trouve des conglomérats de pierre ponce, des débris organiques variés qui sont d'une date assez récente. Les montagnes trachytiques de la Hongrie sont caractérisées par leur minerai d'or qu'on y rencontre en lits, de même aussi qu'en dépôts et en filons.

Les montagnes basaltiques sont beaucoup moins étendues en Hongrie que les montagnes trachytiques; elles manquent dans tout le nord de ce pays, où on ne les voit apparaître que dans le voisinage du Plattensee, à Fünfkirchen et ailleurs, sous la forme de cônes isolés, ou de vastes plateaux. Au point de vue pétrographique, il y a trois espèces de basaltes, savoir : 1° le basalte compacte; 2° celui qui est boursouflé, poreux et scoriacé; et enfin, 3° le tuf basaltique. Le basalte compacte a une cassure faible et conchoïde, égale ou inégale; son aspect est granuleux ou mat, et il est quelquefois vitrifié comme de l'obsidienne; lorsqu'il est riche en feldspath, en olivine et en fer magnétique, il affecte la forme de masses non stratifiées, ou de bancs horizontaux. L'action de l'atmosphère lui fait subir différentes modifications, qui sont d'autant plus remarquables qu'elles sont plus profondes. Le basalte compacte est intimement lié au basalte poreux, boursouflé et scoriacé, dans lequel on trouve beaucoup d'arragonite, d'apophyllite et d'autres zéolithes. On le trouve surtout au haut des soulèvements basaltiques dont il forme le sommet, ou bien en petits cônes isolés au-dessus d'un grand plateau basaltique. Le tuf basaltique constitue habituellement des collines isolées placées, le plus souvent dans le voisinage des basaltes, quelquefois aussi, éloignées d'eux; le plus souvent, il constitue des dépôts horizontaux et consiste en une masse terreuse grise ou jaunâtre agglomérée par un ciment calcaire. Dans cette masse terreuse se trouvent disséminés beaucoup de débris de scories, dont la grosseur change ses caractères extérieurs; on y rencontre aussi des débris de schiste grau-

wacke. Dans quelques endroits, cette roche est couverte par des dépôts récents de l'époque tertiaire.

La plus grande partie des basaltes de la Hongrie s'élèvent immédiatement de la plaine, ou bien du milieu de petites collines de sable où ils apparaissent en petites coupoles isolées sans relation visible avec les montagnes du voisinage, parce qu'ils en sont séparés par des débris basaltiques et des dépôts de sable. La position horizontale des grands plateaux basaltiques permet souvent d'apercevoir les roches sur lesquelles ils reposent, et qui sont, en général, de la molasse, des grès et des calcaires jurassiques, ou bien aussi, mais rarement, des trachytes ou du porphyre meulier.

Cette courte esquisse suffira sans doute pour faire comprendre dans quelles conditions géologiques étaient placées les roches dont nous allons donner l'analyse.

Les roches des Féroë que j'ai analysées viennent d'une colline placée à l'ouest de Thorshhavn, dans l'île de Stromoë. Une puissante couche d'une fine roche trappique compacte, riche en rognons zéolithiques, alterne, en cet endroit, avec un tuf palagonitique. Ces deux roches présentent tous les caractères pétrographiques, ainsi que les transformations que M. le professeur Bunsen a observées sur les trapps et les palagonites de Silfrastadir, en Islande. Ici, comme en Islande, le trapp gris compacte passe insensiblement à l'état de roche amygdaloïde toute remplie de rognons zéolithiques, dont la base se change en une masse argileuse sans consistance, qui passe, par une suite de transitions insensibles, à l'état de tuf palagonitique.

Les échantillons analysés représentent toutes les phases de cette transformation, depuis le trapp non altéré jusqu'au tuf palagonitique. Le premier d'entre eux, le trapp normal, est une roche remplie de petites cavités, de dureté moyenne, à cassure esquilleuse et couleur gris-verdâtre. Quoiqu'il ne soit pas facile de reconnaître les parties constituantes de cette roche, on peut cependant y distinguer, ici et là, les

facettes du feldspath qui caractérise ce trapp d'origine récente. Les amygdaloïdes sont vides, ou bien aussi, leurs parois sont tapissées par un enduit verdâtre, et souvent encore elles sont partiellement remplies d'une substance argileuse verte et tendre. Dans ce dernier cas, la matière qui remplit les soufflures s'y trouve constamment déposée du même côté. La seconde roche est zéolithique, d'une pâte à petits grains, et dont on ne peut pas reconnaître les éléments; elle est toute remplie d'amygdaloïdes dans lesquelles s'est déposée de la chabasite; sa teinte est brun-verdâtre; sa cassure esquilleuse, et sa dureté pas très-grande.

L'analyse brute de ces deux roches a donné les résultats suivants :

Analyse I (*). — *Trapp intact.*

		Pour 100 parties de roche anhydre.	Composition de la masse pyroxénique normale.
SiO^3....	49,40	49,95	48,47
Al^2O^3...	14,42	31,03 (Al²O³ + FeO)	30,16
FeO....	16,27		
CaO....	10,34	10,45	11,87
MgO....	5,86	5,92	6,89
KO.....	0,34	0,34	0,65
NaO....	2,28	2,31	1,96
HO.....	2,41	»	»
	101,32	100,00	100,00

Analyse II. — *Amygdaloïde zéolithique.*

SiO^3....	46,65	49,27	48,47
Al^2O^3...	14,66	30,92 (Al²O³ + FeO)	30,16
FeO....	14,61		
CaO....	8,85	9,36	11,87
MgO....	6,88	7,27	6,89
KO.....	1,57	1,65	0,65
NaO....	1,44	1,53	1,96
HO.....	6,76	»	»
	101,42	100,00	100,00

(*) Nous avons résumé le détail de toutes les analyses, dans le tableau placé à la fin de ce travail.

Le trapp non altéré possède donc absolument la composition de la masse pyroxénique normale. La composition de la seconde de ces roches ne s'en écarte non plus qu'autant qu'on devait s'y attendre, en suite de son origine métamorphique. On peut donc admettre que cette roche a été produite, comme celle de Silfrastadir, en Islande, par la métamorphose zéolithique du tuf palagonitique adjacent.

La troisième roche, située quelques pouces au delà du tuf palagonitique, possède une couleur brun-rougeâtre et a une consistance argileuse qui y fait nettement reconnaître la trace d'une action pneumatolytique beaucoup plus avancée; elle est toute remplie de filons et de rognons de chabasite dure et cristallisée, ainsi que de desmine. On va voir que, malgré l'énorme différence pétrographique qu'il y a entre cette roche et le trapp placé à quelques pouces audessus de lui, sa composition ne diffère de celle de la masse pyroxénique normale et de la palagonite qu'autant qu'on devait l'attendre de son peu d'homogénéité, ainsi que de la métamorphose pneumatolytique qui a accompagné la formation de la zéolithe.

Analyse III. — *Amygdaloïde zéolithique.*

		Pour 100 parties de roche anhydre.	Composition de la masse pyroxénique normale.
SiO^3....	47,46	51,66	48,47
Al^2O^3....	12,72	29,61	30,16
FeO....	14,49		
CaO....	8,58	9,35	11,87
MgO....	5,63	6,13	6,89
KO.....	1,00	1,09	0,65
NaO....	1,98	2,16	1,96
HO.....	9,04	»	»
	100,90	100,00	100,00

La roche 4 de cette série est un tuf palagonitique modifié, auquel l'action de l'eau a déjà donné une apparence argi-

leuse; elle est formée de palagonite, dans laquelle on trouve, disséminés, des rognons zéolithiques durs, ainsi que des grains de pyroxène décomposé. La cassure de cette roche n'est point uniforme et devient quelquefois terreuse; sa teinte est brun-grisâtre; elle ressemble d'une manière très-frappante aux tufs palagonitiques de l'Islande.

Quoique le ciment et les parties cimentées du tuf palagonitique aient la même composition que la masse pyroxénique normale, on ne trouvera pourtant pas cette concordance entre la loi et les nombres trouvés.

Analyse IV. — *Tuf palagonitique décomposé.*

		Subst. anhydre.	Composition de la masse pyroxénique normale.
SiO^3....	40,69	50,56	48,47
Al^2O^3....	15,31	35,73	30,16
FeO....	13,44		
CaO....	3,39	4,21	11,87
MgO....	6,31	7,84	6,89
KO.....	0,74	0,92	0,65
NaO....	0,60	0,74	1,96
HO.....	20,00	»	»
	100,48	100,00	100,00

En admettant, dans ces deux roches, la même quantité d'oxydes aluminique et ferrique, et calculant alors leurs autres éléments, on trouve une diminution des oxydes les plus basiques et de l'acide silicique dans le tuf, comme on devait s'y attendre, puisque sa métamorphose avait été produite par l'action de l'eau et de la vapeur. En échange, le ciment de ce tuf, qu'on en sépare à l'aide du chloride hydrique qui le dissout, se rapproche beaucoup plus de la composition normale, comme l'indique l'analyse suivante faite dans le laboratoire de M. Bunsen :

Analyse V.

		Oxygène trouvé.	Oxygène calc. pour la formule de la palagonite.
SiO^3....	36,98	19,45	17,30
Al^2O^3....	6,59	6,21	8,60
Fe^2O^3...	10,56		
CaO....	3,71	4,63	4,30
MgO....	8,32		
KO.....	0,19		
NaO....	0,97		
HO.....	17,28		
Résidu...	15,40		
	100,00		

Il y a donc entre toutes ces roches et leurs analogues de l'Islande, une ressemblance absolue, non pas seulement dans les caractères extérieurs, mais aussi dans la constitution chimique. Cette identité n'est point un fait local; elle est aussi constatée par une analyse de M. Durocher (1), qu'il a faite d'une roche pyroxénique des Féroë:

Analyse VI.

		Subst. anhydre.	Composition de la masse pyroxénique normale.
SiO^3....	46,80	48,33	48,47
Al^2O^3...	14,40	30,14	30,16
FeO....	11,99		
MnO....	2,80		
CaO....	10,16	10,49	11,87
MgO....	9,53	9,84	6,89
KO..... NaO....	1,16	1,19	2,61
HO.....	3,00	»	»
	99,84	99,99	100,00

(1) Sur les roches et les minéraux des îles Féroë; par M. J. Durocher. (*Annales des Mines*, tome XIX.)

J'ai analysé deux vieilles roches volcaniques du nord de l'Écosse et de l'Irlande. La première est un fragment d'une des colonnes de la chaussée des Géants, en Irlande. Cette roche est à grain fin, et possède l'apparence du basalte; mais elle ne contient point d'olivine. La cassure est platement conchoïde, sa dureté grande, et sa couleur vert-noir. La seconde vient de la grotte de Fingal, dans l'île de Staffa; elle est également homogène, à petits grains, et sa cassure conchoïde est esquilleuse, vue de près. Elle est un peu moins claire que la précédente, mais verdâtre et mate.

Analyse VII. — *Trapp de la chaussée des Géants.*

		Substance anhydre.	Calculé d'après la formule.
SiO^3...	52,13	52,64	52,64
Al^2O^3...	14,87	»	»
FeO...	11,40	26,82 (FeO + MnO)	27,79
MnO...	0,32		
CaO...	10,56	10,67	10,32
MgO...	6,46	6,53	5,91
KO....	0,69	0,70	1,05
NaO...	2,60	2,64	2,29
HO....	1,19	»	»
	100,22	100,00	100,00

Analyse VIII. — *Trapp de la grotte de Fingal.*

		Subst. anhydre.	Composition de la masse pyroxénique normale.
SiO^3....	47,80	48,37	48,47
Al^2O^3...	14,80	28,29 (Al^2O^3 + FeO + MnO)	30,16
FeO....	13,08		
MnO....	0,09		
CaO....	12,89	13,04	11,87
MgO....	6,84	6,92	6,89
KO.....	0,86	0,87	0,65
NaO....	2,48	2,51	1,96
HO.....	1,41	»	»
	100,25	100,00	100,00

En faisant abstraction des petites différences qui sont dépendantes des erreurs de l'analyse, de même aussi que des variations de la composition moyenne de la roche, on retrouve encore ici une masse semblable à la roche pyroxénique normale, ou à un composé trachéopyroxénique. La composition de la roche de la chaussée des Géants correspond à un mélange de 5,76 parties de masse pyroxénique avec 1 partie de masse trachytique, tandis que celle de la seconde roche se confond presque avec la composition de la masse pyroxénique normale. On peut donc conclure que les montagnes dont ces roches proviennent, ont la même origine que celles de l'Islande et des îles Féroë.

J'ai analysé trois échantillons des roches trachytiques de la Hongrie; le premier est une roche trachytique de Srezawrica, que Beudant appelle *trachyte granitique*. Sa pâte, à grains plus ou moins grossiers, est tellement chargée de feldspath et de hornblende, qu'elle disparaît quelquefois totalement. Sa couleur est blanche, tachetée de gris clair; cette roche est très-dure, et possède une cassure qui tantôt est esquilleuse, d'autres fois sensiblement inégale. La hornblende qu'on y trouve est vert foncé, et d'un éclat nacré sur ses faces de clivage, tandis que le feldspath possède une couleur claire, et un éclat qui varie entre celui du verre et l'aspect de la graisse. Toute cette roche est remplie de carbonate calcique, ce qui lui permet de faire effervescence avec les acides. La seconde roche vient du mont Hrad, près de Banow. Sa pâte, uniforme, est criblée de pores très-déliés, dans lesquels on ne voit rien à l'œil nu, tandis que la loupe fait distinguer, dans quelques endroits, quelques petites écailles de feldspath. Cette pâte est très-dure; elle possède une cassure esquilleuse, une couleur grise, une surface rude et un aspect mat. Les parois des petits pores sont couvertes d'un enduit jaune dont la nature n'est pas facile à reconnaître. On trouve épars, dans la masse, quelques cristaux de hornblende noire qui présentent

l'éclat nacré sur leurs faces clivables. Quoique cette roche n'ait point l'air d'avoir été décomposée, elle contient aussi un peu de carbonate calcique répandu dans toute son étendue, et rappelle, par tous ses caractères extérieurs, beaucoup des roches trachytiques de l'Islande.

La dernière roche de cette série vient de Wissegrad, près de Gran; on aperçoit une foule de petits cristaux disséminés dans sa pâte, qui est de couleur rougeâtre. La pâte elle-même est dure et rude; son aspect est mat et terreux, et sa cassure finement esquilleuse. On y voit disséminées ici et là quelques très-petites cavités dans lesquelles s'est déposé du carbonate calcique. On trouve dans la pâte du mica à reflet rougeâtre, du feldspath rouge et quelques grains de quartz. Cette roche paraît avoir déjà bien souffert de l'action de l'eau. Voici les résultats fournis par l'analyse de ces trois roches :

Analyse IX. — *Trachyte de Srezawrica.*

		Subst. privée d'eau et d'ac. carbonique.	Calculé à l'aide de la formule.
SiO^3....	58,11	57,29	57,27
Al^2O^3...	17,26	22,64	25,18
FeO....	5,72		
CaO....	10,85	10,70	8,61
MgO....	1,81	1,78	4,82
KO.....	3,66	3,64	1,45
NaO....	4,01	3,95	2,65
HO.....	1,23	»	»
CO^2.....	0,33	»	»
	102,98	100,00	100,00

La composition de ces roches correspond à un mélange de 1 partie de trachyte pour 2,19 de masse pyroxénique.

Analyse X. — *Trachyte du mont Hrad, près de Banow.*

		Subst. privée d'eau et d'ac. carbonique.	Calculé d'après la formule.
SiO^3....	53,85	55,63	55,63
Al^2O^3....	17,95	25,72	26,12
FeO....	6,94		
CaO....	8,33	8,60	9,22
MgO....	6,47	6,68	5,21
KO.....	1,34	1,39	1,30
NaO....	1,91	1,98	2,52
HO.....	2,55	»	»
CO^2.....	0,44	»	»
	99,78	100,00	100,00

Cette composition correspond à celle d'un mélange de 1 partie de masse trachytique avec 2,93 de masse pyroxénique.

Analyse XI. — *Trachyte de Wissegrad.*

		Subst. privée d'eau et d'ac. carboniq.	Calculé d'après la formule.
SiO^3...	58,49	60,27	60,27
Al^2O^3..	17,86	25,08	23,49
FeO...	6,45		
CaO...	6,96	7,16	7,51
MgO. .	2,60	2,68	4,12
KO....	2,82	2,90	1,72
NaO...	1,86	1,91	2,89
HO....	2,47	»	»
CO^2....	0,22	»	»
	99,73	100,00	100,00

Il faut, pour reproduire cette composition, unir 1 partie de masse trachytique avec 1,38 de masse pyroxénique.

En faisant aussi, dans ce cas-ci, abstraction des erreurs provenant de la composition variable de la roche, ainsi que des fautes analytiques, on trouve qu'il y a un accord bien suffisant entre les nombres déduits de l'analyse et ceux

qu'on a obtenus par le calcul. On peut donc conclure de ces analyses, que les lois trouvées pour les montagnes de l'Islande et de la haute Arménie, sont applicables aussi aux montagnes trachytiques de la Hongrie.

J'ai résumé dans le tableau suivant les nombres obtenus pour chacune de ces analyses, et indiqué la forme sous laquelle toutes les parties constituantes ont été pesées :

Dosage de l'acide silicique, de l'oxyde aluminique, etc.

ANALYSE.	EMPLOYÉ.	SiO^3.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	$CaOCO^2$	$2MgO, PO^5$.	Mn^3O^4.
I.	1,2667	0,0293	0,1827	0,2290	0,2342	0,2108	"
II.	1,2259	0,5718	0,1802	0,1990	0,1940	0,2360	"
III.	1,5078	0,7156	0,1918	0,2428	0,2313	0,2094	"
IV.	1,3370	0,5441	0,2048	0,1998	0,0865	0,2358	"
VII.	1,5213	0,7931	0,2258	0,1927	0,2870	0,2658	"
VIII.	1,3845	0,6619	0,1949	0,2008	0,3088	0,2653	"
IX.	1,3390	0,7781	0,2312	0,0853	0,1595	0,0680	"
X.	1,3604	0,7326	0,2443	0,1053	0,1983	0,2460	"
XI.	1,3067	0,7644	0,2334	0,0948	0,1628	0,0952	"

ANALYSE.	DOSAGE DES ALCALIS.			DOSAGE DE L'EAU.		DOSAGE de l'acide carbonique.	
	Employé.	$KCl, NaCl$.	$KCl, PtCl^2$	Employé.	Eau.	Employé.	CO^2.
I.	0,6703	0,0315	0,0125	0,7045	0,0170	"	"
II.	0,5795	0,0305	0,0481	0,7087	0,0458	"	"
III.	0,8175	0,0435	0,0340	1,2055	0,1090	"	"
IV.	0,5800	0,0155	0,0240	0,8740	0,1740	"	"
VII.	0,5826	0,0352	0,0212	1,6790	0,0200	"	"
VIII.	0,6118	0,0371	0,0277	2,1155	0,0300	"	"
IX.	0,6740	0,0755	0,1062	2,0077	0,0248	1,7694	0,0060
X.	0,5873	0,0695	0,1590	1,9605	0,0500	0,9767	0,0043
XI.	0,5625	0,0450	0,0825	1,8420	0,0455	1,3510	0,0030

COMPOSITION DE L'IODIDE NITRIQUE;

PAR M. R. BUNSEN.

Les éléments de l'eau ne prennent aucune part à la formation de l'iodide nitrique, puisqu'on obtient ce corps en saturant d'ammoniaque anhydre une solution concentrée d'iode dans l'alcool absolu. Il est donc clair que l'iodide nitrique ne devant pas renfermer d'oxygène, il ne peut être formé que de nitrogène, d'iode et d'hydrogène. Comme dans la réaction qui produit ce remarquable composé, il ne se produit en même temps que lui absolument, que de l'iodide hydrique, l'iodide nitrique devait donc naître de la substitution totale ou partielle de l'iode à l'hydrogène de l'ammoniaque, suivant l'une ou l'autre de ces formules :

$$1^{\circ}.\quad \left.\begin{matrix} H_3 N \\ I_6 \\ Ix \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N I_3 + Ix \\ 3 H I \end{matrix}$$

$$2^{\circ}.\quad \left.\begin{matrix} H_3 N \\ I_4 \\ Ix \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H N . I_2 + Ix \\ 2 H I \end{matrix}$$

$$3^{\circ}.\quad \left.\begin{matrix} H_3 N \\ I_2 \\ Ix \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H_2 N . I + Ix \\ H I \end{matrix}$$

Il était possible que le produit de chacune de ces trois réactions fût accompagné d'ammoniaque et d'iodide hydrique. Il est facile, cependant, de prouver que l'iodide hydrique ne fait pas partie de l'iodide nitrique, puisque ce dernier se dissout totalement dans le chloride hydrique sans dégager de gaz et en produisant de l'ammoniaque et du *chloride iodeux*, mais pas la moindre trace d'iodide hydrique. Cette réaction prouve que l'iodide nitrique doit être formé de $N I_3$, ou de $N H I_2$, ou de $N H_2 I$ seuls ou

accompagnés d'ammoniaque. Pour trouver laquelle de ces formules est l'expression de la vérité, il suffit de connaître le rapport atomique des produits nés de la décomposition de l'iodide nitrique. Si réellement ce composé se produit dans les conditions énoncées, par de l'*ammoniaque* et du *chloride iodeux*, sa décomposition doit avoir lieu suivant l'une de ces formules :

4°. $\left.\begin{matrix} N I_3 \\ 3 H Cl \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} 3 I Cl \\ H_3 N \end{matrix}\right.$

5°. $\left.\begin{matrix} H N I_2 \\ 2 H Cl \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} 2 I Cl \\ H_3 N \end{matrix}\right.$

6°. $\left.\begin{matrix} H_2 N I \\ H Cl \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} I Cl \\ H_3 N \end{matrix}\right.$

Il faut donc que l'iodide nitrique soit, pour nous servir de l'expression admise, un nitrile, un imide ou un amide, qui, en présence du chloride nitrique donnera naissance, suivant le cas, pour chaque atome d'ammoniaque formée, à *trois*, *deux*, ou seulement *un* atome de chloride iodeux. Il est clair encore que 2 atomes d'ammoniaque pour 3 de chloride iodeux indiquent la présence du composé

$$7°. \quad H_3 N + N I_3,$$

et 2 atomes d'ammoniaque pour 1 de chloride iodeux, celle du composé

$$H_3 N + H_2 N I.$$

Pour connaître la composition de l'iodide nitrique, il suffit donc : 1° de connaître le poids de l'ammoniaque à laquelle il donne naissance; 2° ainsi que la quantité et la composition du chloride d'iode qui l'accompagne.

La première opération n'offre pas de difficultés; on dose l'ammoniaque par le chloride platinique. Pour doser le chloride, j'ai employé une méthode nouvelle, aussi exacte que simple; la voici : On prend deux portions égales de la

solution du chloride iodeux; dans l'une, on fait passer de l'acide sulfureux, puis, quand le chloride s'est changé en chloride et iodide hydrique, on dose l'iode de ce dernier à l'aide du chlorure palladeux. Représentons par i le poids trouvé pour l'iode; d'autre part, on titre une solution d'acide sulfureux, et déterminant par un essai préliminaire la quantité d'iode $i_{,}$ nécessaire à sa destruction; ensuite on verse un certain volume de cette solution titrée d'acide sulfureux dans l'autre moitié de la solution du chloride iodeux, puis on détermine la quantité d'iode $i_{,,}$ nécessaire pour la destruction de l'acide sulfureux qui y reste après la réaction. Après cette opération, on trouve le poids du chlore c contenu dans le chloride iodeux, par l'équation

$$\frac{\text{Cl}}{\text{I}}(i_{,} - i_{,,} - i) = c.$$

Quand on a déterminé de cette manière la composition et le poids du chloride iodeux, il faut doser l'ammoniaque qui s'est formée en même temps que lui. Pour y arriver, on concentre au bain d'eau une nouvelle portion de la solution, égales aux deux précédentes, jusqu'à ce que tout le chloride iodeux s'en soit dégagé, et l'on dose l'ammoniaque sous forme de chloroplatinate.

L'iodide nitrique employé pour ces analyses, avait été obtenu en mélangeant des solutions froides et saturées d'iode et d'ammoniaque dans l'alcool absolu. Il se précipite alors une poudre noire qui supporte, sans se décomposer, qu'on la lave avec de l'alcool absolu. Le produit, ainsi obtenu et encore humide, fut dissous dans le chloride hydrique, qui s'en empara facilement et sans dégager aucune trace de gaz. On mesura avec le plus grand soin trois volumes égaux de cette solution; le premier donna $0^{gr},3290$ de chloroplatinate ammonique; le second, $0^{gr},1156$ de palladium, résultant de la calcination de l'iodure palladeux. On ajouta au troisième une quantité d'acide sulfureux,

exigeant pour sa destruction $241^{cc},6$ d'une dissolution d'iode, contenant $0^{gr},005$ d'iode par centimètre cube. Il fallut, après le mélange, encore $131^{cc},4$ de la liqueur iodée pour détruire le reste de l'acide sulfureux.

A l'aide de ces données, on calcula que l'ammoniaque formée $c = 0,02508$, et que la valeur des autres éléments de la formule est $i = 0,27551$, $i_{,} = 1,2080$ et $i_{,,} = 0,6570$, ce qui indique le rapport suivant entre les produits de la décomposition de l'iodide nitrique :

	Trouvé.	Rapport des atomes.
Ammoniaque	0,02508	2,04
Iode.	0,27551	3,00
Chlore.	0,07701	3,00

On a donc obtenu 3 atomes de chloride iodeux pour 2 atomes d'ammoniaque. En conséquence, l'iodide nitrique ne peut pas être autre chose que de l'ammoniaque dont *tout* l'hydrogène a été remplacé par de l'iode, et qui s'est uni avec 1 atome d'ammoniaque non décomposée, en donnant naissance au composé H_3N, I_3N, dérivé de la formule 7°., dont voici la constitution trouvée et calculée :

Chloride iodeux.

	Trouvé.		Calculé.
Chlore.	21,85	1 atome.	21,85
Iode.	78,15	1 atome.	78,15
	100,00		100,00

Iodide nitreux.

	Trouvé.		Calculé.
Nitrogène.	3,46	1 atome.	3,40
Iode.	92,33	3 atomes.	92,46
Ammoniaque. . .	4,21	1 atome.	4,14
	100,00		100,00

Nous obtînmes des résultats en tout semblables, ainsi qu'on va le voir, avec un iodide nitrique obtenu à l'aide de

solutions alcooliques, moins concentrées, d'iode et d'ammoniaque, $c = 0,02783$ (1), $i = 0,3198$ (2), $i_{,} = 1,1445$ et $i_{,,} = 0,5005$.

	Trouvé.	Rapport atomique.
Ammoniaque	0,02783	1,95
Iode.	0,31987	3,00
Chlore.	0,09061	3,04

Chloride iodeux.

	Trouvé.		Calculé.
Chlore.......	22,08	1 atome.	21,85
Iode..........	77,92	1 atome.	78,15
	100,00		100,00

Iodide nitrique.

	Trouvé.		Calculé.
Nitrogène.....	3,32	1 atome.	3,40
Iode.........	92,65	3 atomes.	92,46
Ammoniaque...	4,03	1 atome.	4,14
	100,00		100,00

Pour savoir si l'iodide nitrique obtenu à l'aide d'une solution aqueuse de chloride iodeux avait la même composition que celui qu'on prépare avec une solution alcoolique, on versa de l'ammoniaque dans une solution d'iode, de l'eau régale étendue d'eau; le précipité qui se forma fut lavé, aussi promptement que possible, avec une quantité d'eau telle, que celle qui imbibait le précipité ne pouvait contenir, au plus, que 1 milligramme d'ammoniaque. On analysa ce précipité par le procédé déjà indiqué, qui fournit les nombres suivants : $c = 0,0099$ (3), $i_{,} = 0,5800$, $i_{,,} = 0,2300$, $i = 0,1745$ (4).

(1) Correspondant à 0gr,3561 du chloroplatinate ammonique trouvé.
(2) Correspondant à 0gr,1342 de palladium trouvé.
(3) Correspondant à 0gr,1300 de chloroplatinate ammonique.
(4) Correspondant à 0gr,0732 de palladium obtenu.

	Trouvé.	Rapport atomique.
Ammoniaque.....	0,0099	1,27
Iode	0,1745	3,00
Chlore..........	0,04905	3,01

Chloride iodeux.

	Trouvé.		Calculé.
Chlore........	21,94	1 atome.	21,85
Iode..........	78,06	1 atome.	78,15
	100,00		100,00

Iodide nitrique.

	Trouvé.		Calculé.
Nitrogène.....	3,51	4 atomes.	3,51
Iode........	95,31	12 atomes.	95,43
Ammoniaque. .	1,15	1 atome.	1,06
	99,97		100,00

La formule du produit obtenu avec la solution aqueuse de chloride iodeux, doit donc être

$$H_3 N + 4 N I_3.$$

L'extrême facilité avec laquelle l'iodonitrate ammonique se décompose sous l'influence de l'eau, en dégageant de l'iode et du nitrogène, ne permet pas de décider, d'emblée, si la petite quantité d'ammoniaque qui accompagne ce composé lui est combinée, ou bien simplement mélangée. En examinant de plus près le produit de l'eau sur l'iodonitrate ammonique, on acquiert la conviction que l'ammoniaque lui est réellement combinée. On n'a, pour s'en convaincre, qu'à continuer les lavages jusqu'à ce que la *plus grande partie* du composé se soit transformée en iode et nitrogène, et à dissoudre alors le résidu dans du chloride hydrique, puis à analyser la solution obtenue, comme précédemment.

Dans le cas où le produit né de l'action prolongée de l'eau serait exempt d'ammoniaque, et formé d'un mélange de $N I_3$ avec de l'iode libre, on ne devrait jamais trouver,

dans la solution chlorhydrique, plus de 1 atome d'ammoniaque pour 3 atomes de chloride iodeux formé. Si, par contre, l'iodide nitrique ne peut exister qu'en combinaison avec l'ammoniaque, on trouvera toujours, quelque prolongé qu'ait été le lavage, plus de 1 atome d'ammoniaque pour 3 atomes de chlore, dans le chloride iodeux formé. La formule de la réaction sera, dans le premier cas,

$$\left.\begin{array}{c} \mathrm{In} \\ \mathrm{N I_3} \\ 3\,\mathrm{H\,Cl} \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{c} \mathrm{In} \\ 3\,\mathrm{I\,Cl} \\ \mathrm{N H_3} \end{array}\right.$$

et, dans le second,

$$\left.\begin{array}{c} \mathrm{In} \\ x\mathrm{H_3 N} + \mathrm{N I_3} \\ 3\,\mathrm{H\,Cl} \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{c} \mathrm{In} \\ 3\,\mathrm{I\,Cl} \\ x\mathrm{H_3 N} + \mathrm{H_3 N} \end{array}\right.$$

Pour décider cette question, on lava pendant plusieurs heures, avec de l'eau, une portion de l'iodide nitrique employé à la dernière analyse, et on l'abandonna à lui-même pendant quelque temps, après l'avoir mis en suspension dans l'eau. Le chloride hydrique avec lequel on le mit en contact, laissa beaucoup d'iode indissous. Cette solution devait renfermer, outre du chloride iodeux et de l'ammoniaque, encore de l'iode libre; elle fut analysée comme précédemment, et donna : $c = 0,00906$ (1), $i = 0,2516$, $i_{,} = 0,4005$, $i_{,,} = 0,025$ (2). En calculant, d'après la formule

$$\frac{\mathrm{Cl}}{\mathrm{I}}\,(i_{,} - i_{,,} - i_{,} = c),$$

la quantité du chlore contenue dans le chloride iodeux, on trouva que la solution devait contenir :

Ammoniaque.......	0,00906	1,637 at.
Chloride iodeux.....	0,15850	3,000 at.
Iode libre..........	0,12770	

---

(1) Pour 0gr,1166 de chloroplatinate obtenu.

(2) Pour 0gr,1056 de palladium obtenu.

L'ammoniaque fait donc bien nettement partie de la constitution de l'iodide nitrique, avec lequel elle paraît pouvoir former, outre le composé H_3N, NI_3, encore une autre combinaison dont la formule est probablement

$$H_3N + 4NI_3.$$

Les deux exemples suivants rendent compte de la manière dont peuvent se former ces deux iodonitrates d'ammoniaque :

$$\left.\begin{matrix}2H_3N\\ I_6\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}H_3N + NI_3\\ 3HI\end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix}4(H_3N + NI_3)\\ 3HO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}H_3N + 4NI_3\\ 3H_4NO\end{matrix}\right.$$

La formation de l'iodide nitrique à l'aide de la solution d'iode dans l'eau régale, serait en opposition directe avec la formule

$$H_3N,\ NI_3$$

trouvée par ce corps, si le chloride iodique possède la composition générale et admise ICl_3 (1), au lieu de celle que nous lui avons reconnue ICl. Si ce chloride ne possédait la composition ICl_3, il est clair qu'il ne pourrait former, en présence de l'ammoniaque, que la combinaison IN, et jamais I_3N. Il fallait donc que le chloride auquel l'eau régale donne naissance en agissant sur l'iode, eût la formule

$$ICl.$$

Des travaux faits dans mon laboratoire par M. Cohn, et à l'aide de la méthode indiquée ailleurs, ont prouvé la vérité de cette supposition, en établissant que l'eau régale la plus concentrée et même bouillante, ne produit jamais, en agissant sur l'iode, que le chloride iodeux ICl.

Pour obtenir le chloride iodeux, on traite par l'éther, avec lequel on le secoue, la solution régale et étendue

(1) S. GMELIN's *Handbuch der Chemie*, 1843, Th. I, S. 876.

d'eau, de l'iode. On secoue, à plusieurs reprises, la solution éthérée avec de l'eau. Le composé reste, après que l'éther s'est évaporé. Le chloride employé pour l'analyse I avait été préparé avec de l'eau régale ordinaire, tandis que celui qui a été employé pour l'analyse II avait été préparé avec un grand excès d'eau régale aussi concentrée que possible et bouillante. La première analyse donna 0,0476 palladium; donc $i = 0,11344$, puis $i_{\prime\prime} - i_{\prime} = 0,2235$. La seconde produisit 0,0326 palladium; donc $i = 0,0777$ et $i_{\prime\prime} - i_{\prime} = 0,15825$. Ces nombres correspondent à la composition centésimale :

	I.	II.		Calculé.
Chlore.......	21,85	22,46	1 at.	21,85
Iode........	78,15	77,54	1 at.	78,15
	100,00	100,00		100,00

La composition du chloride iodeux n'est donc point en opposition avec celle de l'iodonitrate ammonique, qui se forme à ses dépens, ainsi que le prouve cette équation :

$$\left.\begin{matrix} 2\,H_3N \\ 3\,I\,Cl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} H_3H,\ N\,I_3 \\ 3\,H\,Cl \end{matrix}\right.$$

Il devient facile, maintenant, d'expliquer l'explosion que produit l'iodide nitrique en se décomposant; elle est due au dégagement simultané du nitrogène et de l'iodide hydrique, ainsi que le démontre cette équation :

$$H_3N,\ N\,I_3 \left\{\begin{matrix} 3\,H\,I \\ N_2 \end{matrix}\right.$$

Comme cette décomposition est accompagnée par une élévation considérable de température, il est probable que la plus grande partie de l'iodide hydrique se décompose en iode et hydrogène, tandis que le reste, en s'unissant avec l'ammoniaque du composé, produit de l'iodure ammonique et met en liberté une quantité d'iode et de nitrogène, correspondante à celle de l'ammoniaque avec laquelle elle s'est unie.

EAUX DES MARAIS ET DU SOUS-SOL DES LANDES DE LA GIRONDE;

PAR M. FAURÉ.

Eau des marais. — L'eau des marais a des caractères qui lui sont propres, et qui permettent de la distinguer des eaux courantes : elle est ordinairement colorée; sa saveur et son odeur ont aussi quelque chose de particulier qui la décèle; l'ébullition la trouble légèrement; elle s'éclaircit par le repos en déposant de petits globules albumineux coagulés par la chaleur; souvent l'action du calorique suffit pour la décolorer et lui enlever son odeur et sa saveur; elle devient alors fade, nauséabonde, et son évaporation complète ne laisse pour résidu que de la matière organique et une petite quantité de sels.

Ces eaux ne servent point à la boisson; mais, si dans quelques localités éloignées, on était réduit à en boire, il faudrait d'abord les faire bouillir et les ventiler après leur refroidissement, ou, ce qui vaudrait mieux encore, les filtrer sur de la poudre de charbon.

Eau du sous-sol des Landes. — On sait que les eaux pluviales, retenues à peu de profondeur par les couches aliosiques imperméables qui forment le sous-sol de nos Landes, y croupissent, se chargent des principes solubles de l'alios, et forment ensuite cette nappe d'eau souterraine qui alimente tous les puisards qui fournissent à la population landaise l'eau dont elle a besoin pour les usages domestiques, sa boisson et celle des animaux.

Ces eaux, presque entièrement privées de sels minéraux, ont une couleur jaune-brun plus ou moins foncé et contiennent une grande quantité de matière organique provenant soit de leur séjour sur l'alios, soit de la décomposition des végétaux qui meurent sur ce sol perméable; aussi portent-elles le germe des maladies trop souvent mortelles, que les chaleurs de l'été développent parmi les populations qui s'en abreuvent faute d'autre.

Lorsqu'en 1847 j'annonçai à l'Académie des Sciences de Bordeaux que le tuf de nos Landes n'est point, comme on l'avait cru jusqu'alors, une agrégation ferrugineuse, mais un amas sablonneux résultant de l'adhérence des molécules siliceuses, liées entre elles par un sédiment végétal qui se durcit sous l'influence des rayons solaires, j'expliquai que cette matière extractiforme, produit de la macération des végétaux, s'infiltrant tout d'abord dans l'intérieur des couches sableuses qui constituent la presque totalité du sous-sol des Landes, s'y dessèche, s'y solidifie, et forme ainsi un réseau imperméable qui retient les eaux pluviales et les empêche de pénétrer plus avant dans le sol. C'est cet agrégé végéto-siliceux qu'on nomme *alios* (1).

Les eaux pluviales, séjournant sur ce terrain aliosique, s'emparent de toutes les parties solubles de l'alios et des débris organiques qu'elles baignent, prennent de la couleur, contractent une odeur particulière et peuvent devenir dangereuses pour la santé des populations; elles ne sont pas toujours de même nature et varient suivant leur profondeur. La matière végétale que contiennent celles qui séjournent à une profondeur de 3 à 4 mètres, a perdu ses qualités délétères, parce que les diverses phases de la fermentation qu'elle a subie l'ont transformée en une matière extractive en partie résinifiée, sorte d'humus qui paraît être sans action sur l'économie animale. Je nommerai ces eaux *aliosiques,* parce qu'elles ne paraissent contenir que la partie soluble de l'alios.

Les autres, retenues à 1 ou 2 mètres du sol, ont une couleur plus foncée, quelquefois légèrement verdâtre; leur saveur et leur odeur ont quelque chose de marécageux; elles se troublent par l'ébullition, et bientôt après il se sépare un petit sédiment floconneux ayant les caractères de l'albumine végétale : je les nommerai *eaux aliosiques albumineuses*.

(1) L'eau, l'alcool, l'éther, ont peu d'action sur l'alios; les alcalis, au contraire, le désagrégent promptement, en dissolvant le sédiment végétal.

Cette dernière eau a beaucoup d'analogie avec celle des marais, dont elle est le diminutif; comme elle, elle perd en bouillant la plus grande partie de son odeur de marécage, sa saveur devient plus franche. Filtrée au travers de la poudre de charbon, ou mise en contact avec des copeaux de bois de chêne, l'eau albumineuse perd comme par l'ébullition l'albumine qu'elle contient, et avec elle, l'odeur et la saveur marécageuse; sa qualité est de beaucoup améliorée, et elle peut alors être bue sans danger. L'action du charbon ou du tanin de chêne est bien plus marquée sur les eaux franchement albumineuses que sur les eaux aliosiques; en effet, la poudre de charbon absorbe la matière albumineuse, le tanin la coagule et la rend insoluble. Sans vouloir faire jouer à l'albumine végétale un rôle plus important que celui qu'on lui a attribué jusqu'ici, je suis cependant tout disposé à admettre que c'est surtout à sa présence qu'il faut attribuer l'altération rapide des eaux marécageuses. De tous les principes immédiats des végétaux, l'albumine est un de ceux qui se putréfie le plus promptement, les produits azotés qui en résultent contribuent à développer les fièvres paludéennes si meurtrières dans quelques-unes de nos localités. On ne saurait donc trop recommander de filtrer au charbon toutes les eaux colorées de nos Landes et du Médoc, qu'on destine à la boisson.

EAU DES MARAIS DE BORDEAUX. (Par litre.)		EAU ALIOSIQUE du sous-sol des Landes.		EAU ALIOSIQUE ALBUMINEUSE du sous-sol des Landes.	
Carbonate de chaux.	0,086	Carbonate de chaux.	0,092	Carbonate de chaux.	0,067
Sulfate de chaux....	0,019	Sulfate de chaux....	0,042	Sulfate de chaux....	0,021
Chlorure de sodium.	0,042	Chlorure de sodium.	0,082	Chlorure de sodium.	0,066
Chlorure de calcium.	0,012	Silice et oxyde de fer.	0,015	Chlorure de calcium.	0,024
Silice et oxyde de fer.	0,016	Mat. organique aliosique...........	0,105	Silice et oxyde de fer.	0,016
Mat. organ. albumin.	0,041			Mat. organ. albumin.	0,186
	0,216		0,336		0,380

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur quelques combinaisons de l'Urée et sur une nouvelle méthode de déterminer le chlorure de sodium et l'urée dans l'urine; par M. Liebig (1).

Dans le numéro d'octobre 1851 des *Annalen der Chemie und Pharm.*, M. Liebig a décrit une combinaison d'urée avec l'oxyde de mercure que l'on obtient sous la forme d'un précipité gélatineux blanc, lorsqu'on mélange une dissolution de sublimé corrosif avec une dissolution d'urée rendue alcaline avec la potasse.

Antérieurement déjà, M. Werther avait observé que l'urée forme, avec le sublimé, une combinaison cristallisable en prismes aplatis et brillants, qui, traitée par la potasse, donne, d'après M. Piria, un précipité blanc analogue à l'amidure de mercure, et faisant explosion à une température élevée.

M. Liebig a préparé trois combinaisons de l'urée avec l'oxyde de mercure; l'une d'elles, que l'on obtient directement, a été décrite par M. Dessaignes quelques semaines après la publication de la première Notice de M. Liebig. Les autres se forment lorsqu'on précipite une dissolution d'urée alcaline par le sublimé ou par le nitrate mercurique.

A. *Première combinaison d'urée et d'oxyde de mercure,* $2\,HgO + \overset{+}{U}$ (2). — Lorsqu'on ajoute de l'oxyde de mercure levigué à une dissolution d'urée, les premières portions de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* nouvelle série, t. IX, p. 289.

(2) $\overset{+}{U}$ = 1 équivalent d'urée.

l'oxyde se dissolvent complétement, ainsi que M. Dessaignes l'a indiqué. L'excès d'oxyde de mercure se transforme peu à peu en une poudre blanche ou blanche-jaunâtre : par la dessiccation, elle prend une teinte jaune. Chauffée dans un tube, elle se décompose sans explosion ; il se dégage de l'ammoniaque, il se sublime du mercure métallique, et il reste un résidu jaune de mellon qui ne disparaît qu'à la température rouge en formant du cyanogène. Chauffée à l'état humide, cette combinaison décrépite; si cette réaction se passe dans l'obscurité, on observe des étincelles d'une lumière verte.

En faisant digérer au bain-marie l'oxyde de mercure avec une solution d'urée, M. Liebig n'a jamais pu obtenir la combinaison dont il s'agit exempte de cyanate mercurique ou mercureux. D'ailleurs, lorsqu'on la chauffe pendant longtemps au bain-marie, cette combinaison, qui est d'un blanc jaunâtre, prend une couleur jaune citron et devient grenue. Le composé qui se forme dans cette circonstance se comporte comme un cyanate de mercure basique.

Deux grammes de la combinaison d'urée et d'oxyde de mercure, dissous dans l'acide cyanhydrique, ont donné, après l'évaporation, un résidu sec d'urée et de cyanure de mercure, qui pesait 2^{gr},394. En décomposant le cyanure par l'hydrogène sulfuré, on a obtenu 1^{gr},745 de sulfure de mercure, et par l'évaporation de la liqueur filtrée 0^{gr},429 d'urée.

Ces nombres donnent pour 100 parties de la combinaison d'urée et d'oxyde de mercure :

Oxyde de mercure..........	81,09
Urée....................	21,45
	102,54

L'augmentation de poids, qui s'élève à plus de 2 $\frac{1}{2}$ pour 100, paraît confirmer l'opinion de M. Dessaignes, qui pense qu'il y a absorption d'eau dans cette réaction. M. Liebig ajoute que néanmoins cette élimination d'eau ne lui paraît

pas démontrée, car l'urée qu'il a obtenue dans son analyse n'était pas sèche, mais était restée pâteuse, et possédait faiblement la réaction du sulfocyanure de potassium.

Au reste, en faisant digérer une solution d'urée renfermant 10 pour 100 de cette substance avec de l'oxyde de mercure, jusqu'à ce que la couleur rouge de l'oxyde fût complétement changée en une teinte d'un blanc jaunâtre, il a obtenu plusieurs fois une combinaison qui renfermait, comme la suivante, 3 équivalents d'oxyde de mercure.

B. *Deuxième combinaison d'urée et d'oxyde de mercure,* $3\,HgO + \overset{+}{U}$. — Lorsqu'on mélange à une solution d'urée rendue alcaline par la potasse caustique une solution de sublimé corrosif, en ayant soin d'ajouter de la potasse de manière que la liqueur reste toujours alcaline, on obtient un précipité blanc, épais et gélatineux. Ce précipité, lavé complétement et introduit encore humide dans l'eau bouillante, se transforme en une poudre grenue d'une couleur jaune ou blanche-jaunâtre. Dans cette circonstance, l'eau prend une réaction alcaline et dissout de l'urée : après la dessiccation, la poudre est d'un jaune rougeâtre.

Chauffée dans un tube de verre étroit, cette combinaison se décompose avec décrépitation ; humide, elle peut même donner lieu à une explosion. Si l'on fait cette expérience dans l'obscurité, on observe que la substance dégage une lumière verte, en lançant de belles étincelles de même couleur. Il se dégage de l'eau, du carbonate d'ammoniaque, et il se sublime du mercure métallique.

La combinaison se dissout sans effervescence dans l'acide prussique et dans l'acide chlorhydrique. Les alcalis donnent, dans cette dernière dissolution, un précipité blanc-jaunâtre.

M. Liebig a trouvé, dans cette combinaison :

	Expériences.					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Oxyde de mercure..	84,1	84,3	83,91	84,0	»	»
Urée.............	»	»	»	»	156	16,6

	Théorie.
3HgO........	84,37
$\overset{+}{U}$............	15,63
	100,00

C. *Troisième combinaison d'urée et d'oxyde de mercure,* 4HgO + $\overset{+}{U}$. — On obtient cette combinaison, en précipitant une solution alcaline d'urée par le nitrate mercurique. C'est un précipité blanc, un peu moins gélatineux que le précédent, et qui se transforme, dans l'eau bouillante, en une poudre grenue. D'ailleurs, les propriétés de cette combinaison ne diffèrent pas de celles que possède la précédente. M. Liebig y a trouvé :

	Expériences.			
	I.	II.	III.	IV.
Oxyde de mercure....	87,82	87,3	88,72	87,4
Urée...............	»	18,7	10,96	
		100,0	99,68	

	Théorie.
4HgO..........	87,804
$\overset{+}{U}$............	12,196
	100,000

Combinaison d'urée et d'oxyde d'argent. — Lorsqu'on introduit de l'oxyde d'argent récemment précipité dans une dissolution d'urée, et qu'on place le mélange dans un endroit dont la température soit de 40 à 50 degrés, on voit, après une ou deux heures, la couleur de l'oxyde d'argent se modifier. Il se transforme peu à peu, en se gonflant, en une masse grise qui apparaît, sous le microscope, comme formée de prismes transparents et à peine colorés. Cette combinaison se dissout facilement, et sans dégagement de gaz, dans l'acide nitrique, difficilement dans l'ammoniaque. Lorsqu'on la touche en un point avec un corps incandes-

cent, elle prend feu, et brûle comme de l'amadou, en dégageant de l'ammoniaque. Elle se transforme, dans ce cas, en un mélange d'argent métallique et de cyanate de sous-oxyde d'argent. Lorsqu'on chauffe ce mélange dans un tube, il se manifeste une nouvelle incandescence, il se dégage de l'acide cyanique, et il se sublime un corps blanc qui possède les propriétés de la cyamélide. Le résidu de la calcination épuisé par l'acide nitrique faible, laisse du cyanure et du paracyanure d'argent.

Cette combinaison renferme $3\,AgO + \overset{+}{U}$, comme le démontrent les analyses suivantes :

	Expériences.						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Oxyde d'argent	»	84,32	84,54	84,81	83,50	84,68	84,75
Urée	14,25	»	»	»	»	»	»

Théorie.

3AqO...	85,29
$\overset{+}{U}$..........	14,71
	100,00

Nitrate d'urée et d'oxyde de mercure. — Lorsqu'on ajoute à une solution d'urée une solution de nitrate mercurique, il se forme immédiatement un précipité blanc, floconneux, qui renferme de l'urée, de l'oxyde de mercure et de l'acide nitrique. D'après les proportions suivant lesquelles les deux dissolutions sont mélangées, et suivant la quantité d'acide que renferme le sel mercuriel, il se forme trois combinaisons différentes qui peuvent être mélangées, et qui renferment des quantités différentes d'oxyde de mercure.

Voici quelles sont les propriétés communes à toutes ces combinaisons : Brûlées avec de l'oxyde de mercure, elles dégagent un mélange de gaz renfermant 3 volumes d'azote sur 2 volumes d'acide carbonique; ce rapport correspond précisément au nitrate d'urée. Lorsqu'on les décompose par

l'hydrogène sulfuré, il reste dans la liqueur filtrée du nitrate d'urée pur, qui cristallise jusqu'à la dernière goutte. Ces combinaisons ne se distinguent, par conséquent, que par la quantité d'oxyde de mercure qu'elles renferment. Elles se dissolvent sans résidu dans l'acide prussique et dans l'acide nitrique chaud. La dissolution nitrique précipite par la potasse en blanc. Lorsqu'on les expose pendant quelque temps, à l'état sec, dans un courant d'air chaud, elles se décomposent peu à peu, et prennent une couleur jaunâtre.

A. $AzO^5\overset{+}{U} + 4HgO$. — On obtient cette combinaison en mêlant des solutions d'urée et de nitrate mercurique très-étendues et chaudes. Elle renferme 78,58 à 79,14 pour 100 d'oxyde de mercure, ce qui correspond à la formule précédente qui exige 79,12 d'oxyde de mercure.

B. $AzO^5, \overset{+}{U} + 2HgO$. — Lorsqu'on verse une solution de nitrate de mercure cristallisé dans une dissolution moyennement concentrée de nitrate mercurique, acidulée d'acide nitrique, jusqu'à ce qu'il se forme un léger trouble permanent, que l'on filtre ensuite, et que l'on abandonne la liqueur à elle-même, elle dépose du jour au lendemain des croûtes cristallines, dures, formées par la réunion de petites tables rectangulaires et brillantes. Par l'action de l'eau bouillante, ces cristaux se décomposent en se transformant dans la combinaison précédente. Ils renferment 65,6 à 65,7 d'oxyde de mercure. La formule indiquée exige 65,45 pour 100 de cet oxyde.

C. $AzO^5, \overset{+}{U} + 3HgO$. — Lorsqu'on ajoute à une dissolution d'urée une dissolution étendue de nitrate mercurique tant qu'il se forme un précipité, et qu'on expose pendant quelque temps la bouillie blanche obtenue à une température de 40 à 50 degrés, le précipité se transforme peu à peu en lamelles hexagonales et transparentes, parmi lesquelles on distingue au microscope quelques tables rectangulaires de la combinaison précédente.

Dosage du chlore dans les liqueurs neutres au moyen du nitrate mercurique. — Lorsqu'on ajoute une solution de nitrate mercurique à une solution d'urée, on obtient immédiatement un précipité.

Une solution de sublimé corrosif ne précipite pas une solution d'urée.

Le sel marin, ajouté à une solution de nitrate mercurique, détermine instantanément la formation de sublimé corrosif et de nitrate de soude.

Si, à une dissolution mixte d'urée et de sel marin, on ajoute du nitrate mercurique, il ne se forme pas immédiatement un précipité permanent. Ce n'est que lorsque tout le sel marin est transformé en sublimé corrosif, que l'excès de nitrate mercurique donne un précipité avec l'urée de la dissolution.

Tels sont les faits qui servent de base aux procédés remarquables de dosage que décrit M. Liebig. Ces procédés peuvent s'appliquer à la détermination du sel marin dans l'urine. En effet, la quantité de nitrate mercurique que l'on a ajoutée à une solution mixte d'urée et de sel marin, jusqu'à ce qu'il se soit formé un précipité permanent, permet de calculer la quantité de chlore ou de sel marin que renfermait la dissolution. Un équivalent de mercure, dans la dissolution mercurique employée, correspond exactement à 1 équivalent de chlore ou de sel marin.

Préparation du nitrate mercurique. — Dans le cas où l'on a à sa disposition du mercure pur, la préparation de ce sel est très-facile. On traite, dans un ballon, 1 partie de mercure avec 5 parties d'acide nitrique de 1,425 de densité; on chauffe au bain-marie et on ajoute de l'acide nitrique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges et qu'une goutte de la solution ne se trouble plus par le chlorure de sodium. On évapore ensuite en consistance sirupeuse au bain-marie.

On peut obtenir du nitrate mercurique avec le mercure

impur du commerce en faisant bouillir un excès de ce métal avec de l'acide nitrique faible. Il se forme du nitrate mercureux qui cristallise et que l'on sépare de l'eau mère renfermant du plomb et du bismuth. Les cristaux lavés à l'acide nitrique et à l'eau pure sont redissous dans l'acide nitrique et chauffés jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide nitreux, et qu'une goutte de la solution ne précipite plus par le chlorure de sodium.

La solution de nitrate mercurique concentrée au bain-marie est mélangée avec 10 fois son volume d'eau. Si, au bout de vingt-quatre heures, il s'était formé un précipité de sel basique, il faudrait filtrer la liqueur. Pour titrer cette dissolution, il faut commencer par préparer une solution normale de sel marin.

Pour cela, il suffit de faire digérer, pendant deux heures, des fragments de sel gemme pur avec l'eau, en agitant à la température de 12 à 24 degrés. Il se dissout une quantité invariable de chlorure de sodium. D'après les expériences de M. Liebig, 10 centimètres cubes de solution saturée de sel gemme laissent à l'évaporation un résidu de $3^{gr},185$ — $3^{gr},184$ — $3^{gr},195$ — $3^{gr},175$, et renferment, par conséquent, en moyenne $3^{gr},184$ de chlorure de sodium. Ces déterminations s'accordent complétement avec celles que l'on doit à MM. Fuchs et Fehling. Ce dernier a trouvé que 100 parties d'eau dissolvent 35,91 parties de sel marin (36 d'après M. Fuchs), et que 10 grammes de solution saturée renferment $2^{gr},6423$ de chlorure de sodium.

Si l'on mesure, à l'aide d'une pipette, 20 centimètres cubes d'une solution de sel gemme saturée à la température ordinaire (en ayant soin de ne pas souffler la goutte qui reste au bout de l'instrument), et qu'on mêle cette dissolution à $298^{cc},4$ d'eau, on a

$$\left.\begin{array}{r}298^{cc},4 \text{ d'eau} \\ 20^{cc},0 \text{ de solut. de sel}\end{array}\right\} 318^{cc},4$$

de solution de sel étendue, renfermant 2×3184^{milligr} de chlorure de sodium : 10 centimètres cubes de cette dissolution renferment, par conséquent, 200 milligrammes de chlorure de sodium.

Préparation de la liqueur titrée pour le dosage du chlorure de sodium.—On mesure, à l'aide d'une pipette, 10 centimètres cubes de la dissolution étendue de chlorure, et après les avoir introduits dans un petit verre à pied, on y ajoute 3 centimètres cubes d'une solution d'urée, renfermant, sur 100 centimètres cubes, 4 grammes d'urée : 1 centimètre cube de la solution d'urée renferme donc exactement 40 milligrammes d'urée.

On introduit maintenant dans une burette la dissolution mercurique étendue, et on la verse goutte à goutte dans la solution mixte d'urée et de sel, que l'on a soin d'agiter avec une baguette. Dès qu'il se forme dans la liqueur un trouble permanent, l'essai est terminé (1).

Pour qu'il réussisse bien, il importe que la solution mercurique titrée ne soit pas trop concentrée. M. Liebig l'étend de manière que 20 centimètres cubes de cette liqueur titrée indiquent exactement 200 milligrammes de sel marin, ou 1 centimètre cube 10 milligrammes.

Supposons, par exemple, que, pour obtenir un trouble permanent, il ait fallu ajouter à 10 centimètres cubes de la dissolution de sel marin $7^{cc},8$ de la dissolution mercurique, celle-ci serait évidemment trop concentrée; il faudrait l'étendre de son volume d'eau et recommencer l'épreuve; en supposant qu'il ait fallu ajouter, dans cette seconde expérience, $15^{cc},5$ de solution mercurique pour observer un

---

(1) En faisant cet essai, il ne faut pas attacher d'importance à une légère opalescence qui est souvent occasionnée par la présence de métaux étrangers. La réaction du nitrate mercurique sur l'urée ne commence qu'au moment où chaque goutte de liqueur titrée occasionne un trouble qui ne disparaît plus.

trouble, il faudrait alors ajouter à

155 vol. de cette dissolution
45 vol. d'eau

Pour avoir 200 vol.

d'une dissolution mercurique dont 20 centimètres cubes indiqueraient exactement 200 milligrammes de chlorure de sodium.

La liqueur d'épreuve dont on vient de décrire la préparation, doit être employée principalement dans les cas où la dissolution ne renferme, indépendamment des chlorures, ni d'autres sels, ni un excès d'urée. Si on l'employait pour la détermination du chlorure de sodium dans l'urine, les résultats obtenus seraient entachés d'une petite erreur. Dans ce cas, en effet, le trouble qui indique la fin de l'essai apparaît un peu plus tôt, parce que la combinaison de nitrate mercurique et d'urée est moins soluble dans une liqueur riche en urée et en sels que dans des solutions qui ne renfermaient que du sel marin. Comme l'urine renferme plus d'urée que l'on en ajoute à la solution normale de chlorure de sodium, cet excès d'urée enlève une portion de l'acide nitrique du nitrate mercurique; il se forme par conséquent du nitrate d'urée, et le pouvoir dissolvant de la liqueur pour la combinaison d'urée et de nitrate mercurique se trouve diminué. Cela revient à dire que le précipité se forme plus tôt et qu'on emploie un volume un peu moins considérable de liqueur mercurique pour terminer l'essai. Pour éviter cette erreur, il suffit d'ajouter à ces 10 centimètres cubes de liqueur normale de chlorure de sodium mélangée avec 3 centimètres cubes de solution d'urée, 5 centimètres cubes d'une solution de sulfate de soude saturée à froid, et de titrer ensuite la solution mercurique.

Voici ce qui se passe dans ce cas.

Le nitrate mercurique forme, avec une dissolution de sulfate de soude, un précipité jaune pulvérulent de turbith

minéral; quand le sulfate de soude renferme du sel marin, il ne se forme avec le nitrate mercurique un précipité de turbith qu'au moment où tout le sel marin est transformé en sublimé.

D'un autre côté, lorsqu'on ajoute à une solution mixte de sulfate de soude et d'urée, du nitrate mercurique, il se forme, même si la liqueur est étendue, un précipité blanc gélatineux, renfermant de l'acide sulfurique, de l'urée et de l'oxyde mercurique. Ce précipité est encore moins soluble que la combinaison nitrique correspondante. Lorsque la dissolution mixte renferme en même temps du sel marin, et ce sont là les conditions de l'essai modifié, le précipité ne se forme que lorsque tout le sel marin est transformé en sublimé. Les choses se passent donc comme dans les conditions normales de l'essai, seulement l'acide libre du nitrate mercurique se combine au sulfate de soude pour former un sel acide. Ce sont là des circonstances analogues à celles qui se présentent dans l'essai de l'urine où l'excès d'urée enlève aussi une portion de l'acide du sel mercurique. Si, par conséquent, on titre la liqueur mercurique, comme on vient de l'indiquer, elle peut servir directement au dosage du chlorure de sodium dans l'urine, les conditions des deux essais étant identiques.

Les nombres suivants donnent une idée de l'exactitude de la nouvelle méthode, qui ne le cède en rien, d'après M. Liebig, à celle qui consiste à doser le chlore par le nitrate d'argent. Ces nombres se rapportent à des liqueurs qui ne renfermaient que de petites quantités de chlorure de sodium :

	10^{cc} de la dissolution renfermaient :	On a trouvé par le nitrate mercurique :
	millig	
I.	81,5	81,6
II.	80,2	79,8
III.	82,7	82,3

Les différences que l'on remarque entre ces chiffres ne

sont pas plus considérables que celles que comporteraient les dosages au nitrate d'argent.

Le seul avantage que possède le nitrate mercurique sur le nitrate d'argent, c'est qu'en employant le premier sel, la fin de l'essai est marquée par le commencement de la réaction. Dès que le précipité commence à se former, l'expérience est terminée, tandis qu'en employant le nitrate d'argent, elle n'est terminée qu'au moment où le précipité cesse de se former. Il est clair qu'à priori il doit être plus difficile de saisir et de fixer la première limite que la seconde. Le dosage à l'aide du nitrate mercurique est d'ailleurs une opération tellement simple, qu'en une heure on peut faire plusieurs douzaines d'essais.

Pour doser le chlorure de sodium dans l'urine, M. Liebig commence par en précipiter l'acide phosphorique. Pour cela, il emploie un mélange de 1 volume de nitrate de baryte saturé à froid avec 2 volumes d'eau de baryte, également saturée à froid. Il mêle 1 volume de cette dissolution à 2 volumes de l'urine qu'il veut examiner, et après avoir filtré la liqueur, il la neutralise avec de l'acide nitrique.

Pour faire l'essai, M. Liebig mesure, à l'aide d'une pipette, 15 centimètres cubes de cette liqueur correspondant à 10 centimètres cubes d'urine et les introduit dans un petit vase à précipiter. Il y verse ensuite, en agitant continuellement, la dissolution mercurique titrée. Dès que le trouble est devenu apparent, l'essai est terminé. Il ne reste plus qu'à lire sur la burette le volume de la dissolution que l'on a employée, et dont chaque centimètre cube correspond à 10 milligrammes de sel marin.

Voici quelques essais que M. Liebig a faits comparativement, en se servant de sa méthode ou en employant une solution titrée de nitrate d'argent :

	Par le nitrate d'argent.	Par le nitrate mercurique.	
1. 10 d'urine du matin renfermaient	millig 115,4	millig 115,0	de chlor. de sod.
2. 10 d'urine du matin d'un enfant	110,0	110,0	»
3. 10 d'urine rendue après le repas	164,0	164,0	»
4. 10 d'urine rendue avant le repas	189,0	188,5	»
5. 10 d'urine rendue avant le repas	74,0	74,0	»
6. 10 d'urine rendue avant le repas	142,8	142,0	»
7. 10 d'urine après l'ingestion de thé	127,5	127,5	»
8. 10 d'urine après l'ingestion de bière	27,7	27,7	»
9. 10 d'urine après l'ingest. de bière et av. le coucher	25,0	25,0	»
10. 10 de la même urine	25,0	25,0	»
11. 10 d'urine de femme	110,0	110,0	»
12. 10 de la même urine	110,0	110,0	»

On voit que l'accord entre les deux méthodes est parfait. Pour obtenir, à l'aide de la nouvelle méthode, des résultats aussi exacts que les précédents, il est nécessaire, en neutralisant l'urine précipitée par l'eau de baryte et le nitrate de baryte, de ne pas ajouter plus d'acide nitrique qu'il n'en faut pour aciduler légèrement la liqueur. Par cette raison, il vaut mieux neutraliser la liqueur filtrée tout entière, sauf une petite portion que l'on met de côté, et qui sert à enlever un excès d'acide dans le cas où cela serait nécessaire. On mesure ensuite 15 centimètres cubes de la liqueur neutralisée.

Dosage de l'oxyde de mercure dans une solution de nitrate mercurique. — Voici les faits sur lesquels M. Liebig

a fondé un nouveau procédé de dosage de l'oxyde de mercure.

Le phosphate de soude détermine, dans la solution de nitrate mercurique, un précipité blanc floconneux qui devient cristallin par le repos. Le sublimé corrosif, au contraire, n'est pas précipité par une solution de phosphate de soude.

Si, dans le mélange des deux premiers sels, on verse une solution de sel marin, avant que le précipité ne soit devenu cristallin, le phosphate de mercure et le chlorure de sodium forment immédiatement du sublimé corrosif et du phosphate de soude, et le précipité disparaît.

Or, comme 1 équivalent de phosphate de mercure exige, pour se dissoudre, 1 équivalent de chlorure de sodium, il suffit de connaître la quantité de sel marin ajouté pour calculer celle d'oxyde de mercure que renfermait la solution mercurique. A cet égard, M. Liebig fait remarquer que l'équivalent du chlorure de sodium étant presque de moitié plus petit que celui de l'oxyde de mercure, il est impossible que ce procédé de dosage soit aussi exact que la détermination du sel marin par l'oxyde de mercure. En effet, une erreur dans l'addition du chlorure de sodium entraîne une erreur double dans le calcul de l'oxyde de mercure. Toutefois, ajoute M. Liebig, l'exactitude de la méthode est suffisante pour certains cas.

Préparation de la solution normale de sel marin servant au dosage de l'oxyde de mercure. — D'après les équivalents du sel marin et de l'oxyde de mercure, 108 de cet oxyde correspondent à 58,6 de chlorure de sodium, ou 200 d'oxyde à 108,52 de chlorure.

Si, par conséquent, on ajoute

$20^{cc},0$ d'une solut. saturée de sel sel marin à
$566^{cc},8$ d'eau, on a

$586^{cc},8$

d'une solution étendue de sel marin renfermant en tout 6368 milligrammes de chlorure de sodium, et dont 10 centimètres cubes renferment 108^{milligr},52 de chlorure, correspondant à 200 milligrammes d'oxyde de mercure (1 centimètre cube de cette solution correspond à 20 milligrammes d'oxyde de mercure).

Pour déterminer, à l'aide de cette liqueur titrée, avec quelque exactitude, la quantité d'oxyde de mercure renfermé dans une solution mercurique, il faut que celle-ci ne soit pas trop concentrée; il est bon qu'elle ne renferme, en 10 centimètres cubes, que 180 à 200 milligrammes d'oxyde de mercure. M. Liebig conseille, par conséquent, de faire un essai préalable pour amener la liqueur mercurique au degré de concentration convenable. A cet effet, on mêle 10 centimètres cubes de la solution titrée de chlorure de sodium, avec 4 centimètres cubes d'une solution saturée de phosphate de soude ordinaire, et l'on verse dans ce mélange, à l'aide d'une burette, la solution mercurique, jusqu'à ce qu'il se soit formé un précipité qui ne disparaît plus par l'agitation. En supposant que l'on emploie pour cela 2^{cc},4 de la solution mercurique, ce volume renfermerait 200 milligrammes d'oxyde; 10 centimètres cubes renfermeraient, par conséquent, plus de 800 milligrammes. Avant de procéder à l'épreuve définitive, il faudrait donc étendre la solution mercurique avec trois fois son volume d'eau.

Quand les choses sont ainsi disposées, voici comment M. Liebig conseille de faire l'essai définitif :

On mesure 10 centimètres cubes de la solution mercurique, et après les avoir introduits dans un petit vase à précipiter, on y ajoute 3 à 4 centimètres cubes d'une solution saturée de phosphate de soude, et l'on verse immédiatement sur le précipité, à l'aide d'une burette, le chlorure de sodium titré, en quantité suffisante pour le redissoudre.

Supposons qu'il ait fallu employer pour cela 12^{cc},5 de la solution titrée de sel marin. Pour compléter l'essai, on

mesure maintenant 12^{cc},5 de cette solution, on y mêle 3 à 4 centimètres cubes de phosphate de soude, et l'on verse, à l'aide d'une burette, la solution mercurique dans ce mélange, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité. En supposant qu'il ait fallu, pour atteindre ce point, 10^{cc},25 de la solution mercurique, les deux essais combinés donnent les résultats suivants :

I.	10^{cc},00	de la sol. mercur. ont exigé	12^{cc},5 de sol. de chlorure.
II.	10^{cc},25	»	12^{cc},5 »
	20^{cc},25		25^{cc},0 de la sol. de chlor.

Or, comme chaque centimètre cube de la dissolution titrée de sel marin correspond à 20 milligrammes d'oxyde de mercure, il est clair que les 25 centimètres cubes qui ont été employés correspondaient à 500 milligrammes d'oxyde de mercure renfermés dans 20^{cc},25 de solution mercurique.

M. Liebig conseille de combiner les deux essais comme on vient de l'indiquer, pour obtenir une moyenne plus exacte que le résultat que donnerait chaque essai isolé. En effet, si l'on est exposé, dans le premier essai, à ajouter quelques gouttes de chlorure de trop pour redissoudre le précipité, d'un autre côté, pour le faire naître dans le second essai, il faut toujours ajouter un léger excès de solution mercurique. Il y a donc compensation. Au surplus, cette méthode n'est applicable que dans les cas où la solution mercurique ne renferme pas de métaux précipitables par le phosphate de soude de leur solution chlorhydrique.

Méthode pour doser l'urée dans l'urine. — Cette méthode est fondée sur ce fait, que l'urée est précipitée par le nitrate mercurique.

Lorsqu'on ajoute peu à peu à une solution étendue d'urée, une solution également étendue de nitrate mercurique, et qu'on neutralise de temps en temps l'acide libre du mélange par de l'eau de baryte ou du carbonate de soude étendu, on obtient un précipité blanc floconneux. En con-

tinuant ainsi à ajouter alternativement du sel de mercure et du carbonate de soude, tant que ce précipité se forme, il arrive un moment où le carbonate de soude détermine, là où tombe la goutte, une coloration jaune. Ceci arrive lorsque toute l'urée a été précipitée, et que l'on a, par conséquent, un léger excès du sel mercurique, qui forme, avec le carbonate de soude, un précipité jaune d'hydrate d'oxyde mercurique ou de sous-nitrate mercurique. Le précipité blanc, qui n'est pas coloré en jaune par le carbonate de soude, renferme, sur 1 équivalent d'urée, 4 équivalents d'oxyde de mercure.

Si l'on connaît par conséquent exactement la quantité du sel mercurique ajouté, rien n'est plus facile que de calculer la quantité d'urée précipitée.

Préparation de la solution mercurique servant à la précipitation de l'urée de l'urine. — On commence par dissoudre 4 grammes d'urée pure dans l'eau, et l'on ajoute de l'eau de manière à former 200 centimètres cubes de liqueur normale d'urée : 20 centimètres cubes de la solution mercurique titrée doivent précipiter exactement l'urée contenue dans 10 centimètres cubes de cette liqueur normale, ce qui revient à dire que 1 centimètre cube de la solution mercurique doit correspondre à 10 milligrammes d'urée. Pour cela, il faut que 10 centimètres cubes de la solution mercurique renferment une quantité d'oxyde de mercure suffisante pour former, avec 100 milligrammes d'urée, la combinaison renfermant 4 équivalents d'oxyde de mercure, et en outre un léger excès d'oxyde mercurique, qui sert à indiquer que la précipitation de l'urée est complète. La présence de cet excès d'oxyde de mercure est un point important, dans ce procédé de dosage. M. Liebig s'est assuré, par une série d'expériences, que 10 centimètres cubes de la solution mercurique titrée doivent renfermer 772 milligrammes d'oxyde de mercure, pour indiquer, même dans des liqueurs étendues, 100 milligrammes

d'urée, qui n'exigeraient, d'après le calcul, que 720 milligrammes d'oxyde de mercure. Chaque centimètre cube de la liqueur titrée doit renfermer, par conséquent, un excès de 5milligr,2 d'oxyde de mercure.

Ce qu'il y a de plus simple à faire pour préparer la liqueur titrée, c'est de dissoudre à chaud 100 grammes de mercure pur dans l'acide nitrique pur, d'évaporer la solution au bain-marie en consistance sirupeuse, et d'y ajouter ensuite assez d'eau pour faire 1400 centimètres cubes de liquide; 100 centimètres cubes de cette liqueur étendue renferment exactement 7gr,14 de mercure métallique.

Lorsqu'on étend la dissolution mercurique concentrée de manière à l'amener au titre normal, il est bon d'ajouter d'abord un peu moins d'eau qu'il n'en faut réellement, de déterminer ensuite le titre, et d'ajouter le reste de l'eau.

Avant d'employer la liqueur mercurique titrée, il est bon d'en vérifier le titre. Pour cela, on emploie la solution normale d'urée, qui renferme, dans 10 centimètres cubes, 200 milligrammes d'urée.

On peut aussi employer, pour la préparation de la solution mercurique titrée, le nitrate mercureux cristallisé, qu'il est facile d'obtenir pur. Après l'avoir transformé en nitrate mercurique, on détermine exactement la quantité d'oxyde qu'un volume donné de la dissolution renferme, et l'on étend avec la quantité d'eau nécessaire pour amener le liquide à la concentration normale.

Supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse de déterminer la quantité d'oxyde mercurique que contient une dissolution concentrée de nitrate mercurique; on peut opérer de la manière suivante :

On prend 10 centimètres cubes de la solution concentrée, on l'étend avec 5 fois son volume d'eau, et l'on détermine approximativement la quantité d'oxyde que renferment 10 centimètres cubes de cette solution étendue. Pour cela

on la traite par le phosphate de soude et la dissolution titrée de sel marin, comme on l'a indiqué à la page 100.

En supposant que pour 10 centimètres cubes de la solution mercurique étendue de 5 volumes d'eau, il ait fallu $18^{cc},5$ de solution de sel marin, on peut calculer très-facilement, d'après cette donnée, quelle est la quantité d'eau qu'il faut ajouter à la solution mercurique, pour l'amener à son titre normal.

Ce titre doit être tel, que, pour dissoudre le phosphate mercurique formé avec 10 centimètres cubes de la solution, il faille employer $38^{cc},5$ solution titrée de sel marin (correspondant à 772 milligrammes d'oxyde de mercure). Or, comme il a fallu pour 10 centimètres cubes de la solution concentrée (correspondant à 50 centimètres cubes de la solution étendue) $5 \times 18^{cc},5 = 92^{cc},5$ de solution de sel marin, il est clair que pour $4^{cc},16$ il faudrait précisément $38^{cc},5$ de solution de sel marin. Si, par conséquent, on mêle

416	vol. de solution mercurique concentrée avec
584	vol. d'eau, on obtient
1000	vol.

d'une solution mercurique étendue, dont 10 centimètres cubes correspondent exactement à $38^{cc},5$ de solution titrée de sel marin, et renferment par conséquent 772 milligrammes d'oxyde de mercure.

M. Liebig insiste beaucoup sur la préparation de cette liqueur titrée. On comprend, en effet, que l'exactitude des dosages dépend essentiellement des soins que l'on apporte à la préparation de cette liqueur.

Comme, en définitive, on peut se tromper dans l'appréciation de la quantité d'eau qu'il faut ajouter à une solution mercurique concentrée, pour l'amener au titre normal (10 centimètres cubes doivent renfermer 772 milligrammes d'oxyde de mercure), M. Liebig conseille de contrôler le premier essai que nous venons de décrire, par un autre.

Pour cela, on n'ajoute pas exactement la quantité d'eau calculée d'après l'essai précédent, mais on en ajoute un peu moins.

D'un autre côté, on mesure 10 centimètres cubes de la solution d'urée normale, et on y ajoute, à l'aide d'une burette, la solution mercurique diluée approximativement, jusqu'à ce qu'une petite portion du mélange traitée dans un verre de montre par du carbonate de soude, se colore parfaitement en jaune, et indique par conséquent un léger excès de sel mercurique. En supposant qu'il ait fallu $19^{cc},25$ de la solution mercurique, il faudrait, dans ce cas, ajouter à

$192^{cc},5$ de la solution mercurique
$7^{cc},5$ d'eau pour obtenir
$200^{cc},0$

de liqueur mercurique normale, dont 20 centimètres cubes précipitent exactement toute l'urée (200 milligrammes) contenue dans 10 centimètres cubes de liqueur normale d'urée. On peut maintenant verser immédiatement ces 20 centimètres cubes de liqueur mercurique dans 10 centimètres cubes de liqueur normale d'urée. La coloration, jaune par le carbonate de soude, doit survenir après l'addition de la dernière goutte de nitrate mercurique.

Dosage de l'urée dans l'urine. — Voici comment M. Liebig conseille d'opérer, pour doser l'urée dans l'urine : On commence par préparer un mélange de 2 volumes d'eau de baryte et de 1 volume de solution de nitrate de baryte, les deux liqueurs étant saturées à froid. Un volume de cette liqueur alcaline est mélangé avec 2 volumes d'urine. Pour faire ce mélange, on peut se servir d'une éprouvette, que l'on remplit deux fois jusqu'au bord avec de l'urine, et une fois avec la solution alcaline. L'ouverture de l'éprouvette est fermée chaque fois avec un obturateur, qui fait couler l'excès de liquide. On verse les 3 volumes de liqueur dans un vase à précipiter, et, après avoir agité, on filtre.

De la liqueur filtrée on mesure 15 centimètres cubes correspondant à 10 centimètres cubes d'urine, et on y ajoute, en agitant continuellement et sans neutraliser préalablement, la solution titrée de nitrate mercurique. Dès que le précipité ne se forme plus, et que la liqueur ne s'épaissit plus, on verse quelques gouttes de la matière (liqueur et précipité) dans un verre de montre, dans lequel on fait arriver par le bord quelques gouttes de carbonate de soude (1). Dans le cas où le mélange conserve au bout de quelques minutes sa couleur blanche, on continue à ajouter du nitrate mercurique, jusqu'à ce qu'une petite portion de la matière donne, avec le carbonate de soude, une coloration jaune manifeste.

Chaque centimètre cube de la solution mercurique employée, correspond à 10 milligrammes d'urée.

Le procédé qui vient d'être décrit, lorsqu'il est appliqué au dosage de l'urée dans l'urine, comporte deux causes d'erreur qu'il est essentiel d'écarter.

La première tient à la concentration de la liqueur et à sa richesse en urée. Le titre de la solution mercurique est calculé en vue d'une solution d'urée renfermant 2 pour 100 d'urée (200 milligrammes d'urée dans 10 centimètres cubes); 15 centimètres cubes de la solution normale d'urée exigent, pour la précipitation complète de l'urée, 30 centimètres cubes de solution mercurique : on obtient ainsi 45 centimètres cubes de mélange. Ces 30 centimètres cubes renferment un excès d'oxyde de mercure $= 30 \times 5^{\text{milligr}},2 = 156^{\text{milligr}}$; par conséquent, chaque centimètre cube du mélange renferme un excès de $3^{\text{milligr}},47$ d'oxyde de mercure. Cet excès est nécessaire pour produire la coloration jaune.

Cet excès de mercure serait trop considérable dans le cas

(1) On peut se servir pour cela d'une pipette garnie à son extrémité supérieure d'une petite vessie de caoutchouc.

où la solution renfermerait 4 pour 100 d'urée par exemple. En effet, si pour précipiter complétement 15 centimètres cubes de cette solution, on ajoute 60 centimètres cubes de solution mercurique, on obtient 75 centimètres cubes de mélange, dans lequel se trouverait un excès de 320 milligrammes d'oxyde de mercure. Chaque centimètre cube de ce mélange renfermerait, par conséquent, un excès de $4^{milligr},16$ d'oxyde, soit $0^{milligr},69$ de plus qu'il est nécessaire pour produire la coloration jaune.

Au lieu d'ajouter 60 centimètres cubes (comme l'exigerait la théorie) pour précipiter complétement l'urée, il ne serait nécessaire, en réalité, que d'y ajouter $59^{cc},27$ de solution mercurique. L'expérience, d'ailleurs bien conduite, ferait par conséquent commettre une faute, en indiquant moins d'urée qu'il n'y en a en réalité.

On corrige cette cause d'erreur en ajoutant, avant de faire l'essai définitif, aux 15 centimètres cubes d'urine, une quantité de centimètres cubes d'eau égale à la moitié de la différence entre le nombre de centimètres cubes de solution mercurique qu'il a fallu ajouter dans un essai préalable, et 30 centimètres cubes. Dans le cas, par exemple, où il aurait fallu ajouter 50 centimètres cubes de solution mercurique pour obtenir la coloration jaune, il faudrait recommencer l'essai, après avoir ajouté préalablement aux 15 centimètres cubes d'urine 10 centimètres cubes d'eau.

On conçoit que la même cause d'erreur se présente en sens inverse, lorsque l'urine renferme moins de 2 pour 100 d'urée. A 15 centimètres cubes d'une urine renfermant seulement 1 pour 100 d'urée, il faudrait ajouter non pas 15 centimètres cubes de solution mercurique, mais bien $15^{cc},3$. Pour corriger cette erreur, qui ferait évaluer la proportion d'urée trop haut, il faut retrancher de la somme des centimètres cubes de solution mercurique ajoutée à l'urine pauvre en urée, autant de fois $0^{cc},1$ que le nombre 5 est contenu dans la différence entre 30 centimètres cubes et

le nombre de centimètres cubes employés. Lorsque, par exemple, on a ajouté à 15 centimètres cubes d'urine 25 centimètres cubes de solution mercurique, la quantité d'urée qui est contenue réellement dans la liqueur ne correspond qu'à $24^{cc},9$, et est égale, par conséquent, à 249 milligrammes au lieu de 250 milligrammes.

Une autre cause d'erreur, qui peut troubler les résultats obtenus lorsqu'on applique le procédé décrit par M. Liebig au dosage de l'urée dans l'urine, est relative à la présence du chlorure de sodium.

Une série d'expériences a appris à cet égard que lorsque l'urine renferme de 1 à 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 de sel marin, cette circonstance exerce une influence sur le dosage de l'urée. Lorsqu'on ajoute à 10 centimètres cubes d'une solution d'urée pure 20 centimètres cubes de la solution mercurique, le carbonate de soude produit dans ce mélange une coloration jaune manifeste. Si l'on ajoute au mélange 100 à 200 milligrammes de sel marin, le carbonate de soude ne produit plus de coloration jaune. Pour la déterminer, il faut ajouter un excès de 1 $\frac{1}{2}$ à 2 $\frac{1}{2}$ centimètres cubes de solution mercurique; et, par conséquent, l'essai indiquera 15 à 25 milligrammes d'urée de plus que la liqueur n'en renferme.

Il est facile de remonter à la cause de ces phénomènes : le chlorure de sodium contenu dans la solution d'urée change en chlorure mercurique une portion correspondante de nitrate mercurique; et comme un mélange de sublimé et d'urée n'est pas précipité par le carbonate de soude, il est clair qu'il faut ajouter un excès de nitrate pour que la coloration jaune apparaisse.

Ces conditions se rencontrent précisement dans l'urine, qui renferme du chlorure de sodium. Aussi la proportion d'urée serait-elle évaluée trop haut dans l'urine, si l'on ne faisait subir une correction aux résultats. Voici ce que M. Liebig conseille de faire à cet égard.

Lorsque l'urine renferme de 1 à 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 de chlorure de sodium, on trouve le nombre exact de milligrammes d'urée contenus dans 10 centimètres cubes de cette urine, en retranchant 2 centimètres cubes du volume de la solution mercurique employée.

Lorsqu'il s'agit simplement d'essais comparatifs sur la quantité d'urée contenue dans diverses urines dans lesquelles le chlorure peut varier entre certaines limites pas trop étendues, les résultats obtenus à l'aide de la méthode décrite sont comparables entre eux. Seulement, dans l'évaluation absolue de la quantité d'urée, on commet une faute qui, non corrigée, peut s'élever de 15 à 20 milligrammes. Dans le cas, au contraire, où il s'agit d'une détermination rigoureuse de la quantité d'urée contenue dans une urine, il faut commencer par précipiter le chlore et transformer le chlorure de sodium en nitrate en versant dans la liqueur de l'azotate d'argent.

A cet effet, on dissout $11^{gr},601$ d'azotate d'argent fondu dans l'eau, de manière à obtenir 400 centimètres cubes de solution : 1 centimètre cube de cette solution renferme $29^{milligr},01$ d'azotate d'argent, correspondant à 10 milligrammes de chlorure de sodium.

La solution mercurique dont la préparation a été indiquée à la page 94, correspond à cette solution argentique ; les deux liqueurs indiquent à volumes égaux des quantités égales de sel marin.

Cela posé, il devient bien facile de précipiter exactement le chlore dans l'urine. Il suffit pour cela de prendre 10 centimètres cubes de cette urine, de faire l'essai du chlore à l'aide de la solution titrée de sel mercurique, et d'ajouter ensuite à 10 centimètres cubes de la même urine un volume de nitrate argentique exactement égal à celui du nitrate mercurique employé. Tout le chlore est précipité, et il ne reste plus d'argent en dissolution. Après cela, on procède à l'essai de l'urée, qui donne maintenant des résultats exacts.

Sur les acides anthranilique, benzamique et carbanilique ; par M. Gerland (1).

Il existe, comme on sait, trois acides isomériques, et dont la composition se représente par la formule

$$C^{14}H^{7}AzO^{4};$$

ce sont les acides anthranilique, benzamique et carbanilique.

L'acide anthranilique a été obtenu, par M. Fritzsche, par la réaction de la potasse sur l'indigo.

L'acide benzamique, découvert par M. Zinin, se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide nitrobenzoïque.

Enfin l'acide carbanilique de M. Chancel se rattache, comme le précédent, à la série benzoïque, car il se forme par l'action de la potasse sur la carbanilamide qui dérive elle-même de la nitrobenzamide.

L'auteur a comparé les réactions que possèdent ces différents acides, et est arrivé à cette conclusion, que l'acide anthranilique diffère, par ses propriétés et par sa constitution, des deux autres acides qui sont identiques entre eux.

Voici quels sont les faits sur lesquels il a basé cette conclusion. L'acide anthranilique, préparé par le procédé de M. Liebig, se présente sous la forme de longs cristaux incolores et brillants; l'acide benzamique, au contraire, précipité par l'acide acétique du benzamate d'ammoniaque brut, et purifié par le charbon animal, forme, même après plusieurs cristallisations, des mamelons d'une texture confuse, et qui se transforment, par la dessiccation, en une poudre amorphe.

Les acides benzamique et anthranilique n'offrent pas de différences bien sensibles dans leurs sels; mais ils se distin-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. X, p. 143.

guent nettement par la manière dont ils se dédoublent sous l'influence de la potasse. Tandis que l'acide anthranilique, chauffé avec de la potasse, se dédouble très-facilement en acide carbonique et en aniline, l'acide benzamique se décompose dans les mêmes circonstances, mais à une température plus élevée, en donnant des vapeurs empyreumatiques et de l'ammoniaque.

Lorsqu'on dirige, dans une solution étendue d'acide anthranilique, un courant de gaz nitreux, préparé par l'action de l'acide nitrique sur l'acide arsénieux, il se dégage de l'azote et il se forme de l'acide salicylique. Cette réaction intéressante (1) s'exprime par la formule suivante :

$$C^{14}H^7AzO^4 + AzO^3 = C^{14}H^6O^6 + Az^2 + HO.$$

L'acide benzamique se décompose aussi par l'action de l'acide nitreux; il se dégage de l'azote, comme dans la réaction précédente, mais il ne se forme pas une trace d'acide salicylique. A mesure que l'acide nitreux est absorbé, le liquide se colore en rouge, et il se forme un précipité rouge. Après la dessiccation, ce corps se présente sous la forme d'une poudre amorphe, d'un rouge écarlate insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans les alcalis fixes et carbonatés.

---

(1) Dans une Note ajoutée au texte du Mémoire que nous analysons, M. Kolbe exprime une idée ingénieuse sur la constitution de l'acide salicylique. Le nouveau mode de formation de cet acide par l'oxydation de l'acide anthranilique, le conduit à penser que sa constitution, analogue à celle de l'acide carbovinique, est représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^5O \\ HO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} CO^2 \\ CO^2 \end{matrix}.$$

Il se propose de vérifier cette hypothèse en préparant le carbamate d'oxyde de phényle

$$C^{12}H^5O \left\{\begin{matrix} CO, AzH^2 \\ CO^2 \end{matrix}\right. ,$$

et en décomposant cette combinaison par la potasse. Il espère obtenir de l'acide salicylique dans cette réaction.

L'acide nitrique concentré bouillant transforme l'acide benzamique en acide picrique. Cet acide se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en dégageant de la chaleur et en formant un liquide peu coloré qui se prend par le refroidissement en une masse d'aiguilles brillantes. Ce corps, facile à purifier, est un acide conjugué dont M. Gerland représente la composition par la formule

$$2\,HO \left\{ \begin{matrix} C^{14} H^{6} Az O^{3} \\ SO^{3} \end{matrix} \right\} + 2\,Aq.$$

Les alcalis, les carbonates alcalins, l'eau elle-même décomposent cet acide, avec la plus grande facilité, en acide benzamique et en acide sulfurique.

Lorsqu'on traite l'acide anthranilique par l'acide sulfurique, il se dégage instantanément de l'acide carbonique, et il se forme probablement de l'acide sulfanilique.

Les expériences précédentes démontrent clairement que les acides benzamique et anthranilique possèdent une constitution fort différente. Appliquant au premier de ces acides l'idée que M. Kolbe a émise au sujet de la constitution de l'acide benzoïque [$HO, (C^{12} H^{5}) C^{2}, O^{3}$], qu'il considère comme l'oxyde d'un radical $(C^{12} H^{5}) C^{2}$, l'auteur écrit la formule de l'acide benzamique de la manière suivante :

$$HO \left(C^{12} \left\{ \begin{matrix} H^{4} \\ H^{2} Az \end{matrix} \right. \right) C^{2}, O^{3}.$$

Ses expériences le portent à penser que l'acide anthranilique est le véritable acide carbanilique :

$$HO \left\{ \begin{matrix} CO & \left. \begin{matrix} H \\ C^{12} H^{5} \end{matrix} \right\} Az. \\ CO^{2} & \end{matrix} \right.$$

Quant à l'acide carbanilique de M. Chancel, il le croit identique à l'acide benzamique. En effet, la potasse caustique ne le décompose pas, comme l'indique ce chimiste, en acide carbonique et en aniline, mais bien en ammo-

niaque, et ce n'est qu'à la fin de la décomposition, quand la matière a noirci, qu'il se dégage une petite quantité d'aniline. En outre, l'acide nitreux et l'acide sulfurique réagissent sur cet acide comme sur l'acide benzamique lui-même. La seule différence que l'auteur ait pu remarquer entre ces deux acides consiste dans leur forme extérieure. L'acide carbanilique de M. Chancel peut être obtenu en cristaux volumineux, qui conservent leur transparence dans l'eau mère, mais qui deviennent opaques par la dessiccation entre du papier. L'acide benzamique, au contraire, cristallise en petits mamelons ou en dendrites, qui se transforment en une poudre amorphe par la dessiccation. Cependant l'auteur a réussi à obtenir l'acide benzamique en cristaux plus volumineux. Pour cela, il le sature par la potasse, et, après avoir évaporé la solution à siccité, il reprend par l'eau et précipite le sel de potasse par l'acide acétique. Réciproquement, l'acide carbanilique de M. Chancel cristallise en petits mamelons, lorsqu'on ajoute de l'acide acétique au sel ammoniacal (1).

---

(1) L'acide benzamique dérive d'un acide monobasique, l'acide benzoïque ou l'acide nitrobenzoïque; il est évident par conséquent que sa constitution doit différer de celle de l'acide oxamique qui dérive d'un acide bibasique, l'acide oxalique. Dans l'acide oxamique

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H \end{matrix}\right\} AzH,$$

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2,$$

le résidu AzH s'est substitué à 2 molécules d'oxygène, et l'acide bibasique est devenu monobasique par l'effet de cette substitution. Dans l'acide benzamique, au contraire, le groupe AzH^2 s'est substitué au groupe AzO^4 de l'acide nitrobenzoïque, ou, ce qui revient au même, à 1 molécule d'hydrogène du groupe benzoyle $C^{14}H^5O^2$. Sans chercher à exprimer la constitution de ce groupe lui-même, nous représenterons donc l'acide benzamique par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{14}(H^4AzH^2)O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

L'acide anthranilique ou carbanilique dérive au contraire d'un acide

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Nouvelles recherches sur l'Électricité animale; par M. du Bois-Reymond.

PREMIER MÉMOIRE (1).

Lu à l'Académie de Berlin, le 30 juin 1851.

M. du Bois-Reymond s'est proposé de démontrer que les courants qui se manifestent dans les muscles détachés du corps des animaux, existent dans ces mêmes animaux vivants et intacts.

Le courant musculaire de la grenouille est, comme on sait, facile à observer sur l'animal vivant, mais écorché. Si l'on plonge deux points du membre inférieur dépouillé de sa peau dans les vases pleins d'eau salée qui communiquent avec les extrémités du galvanomètre, on obtient un courant ascendant. M. du Bois-Reymond a essayé de répéter l'expérience en laissant la peau sur les membres de l'animal; les premiers résultats obtenus l'ont conduit à soupçonner que la peau de la grenouille possédait une force électromotrice propre, et il a dû se préoccuper des moyens

---

bibasique, l'acide carbonique, et sa constitution, analogue à celle de l'acide oxamique, se représente par la formule

$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}Az(C^{12}H^{5}).$$

$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O^{2}.$$

(A. W.)

(1) *Monatsberichte der Akademie des Wissenschaften zu Berlin;* année 1851, page 380.

de constater ou de faire disparaître cette cause d'erreur. De nombreuses expériences, qu'il est inutile de rapporter ici, lui ont servi à établir le principe suivant : Il existe réellement dans la peau de la grenouille des forces électromotrices, mais on en fait disparaître entièrement les effets, en imbibant d'eau salée les points de la peau qui doivent être mis en rapport avec le galvanomètre par l'intermédiaire des coussinets humides dont on fait usage dans ce genre d'expériences (1). Si l'on prend cette précaution, on observe entre deux points quelconques du membre inférieur d'une grenouille non écorchée, un courant ascendant assez faible, qui ne peut être que le courant musculaire.

Comme la peau conduit une partie du courant musculaire, il est naturel que le membre écorché donne dans le galvanomètre un courant plus intense que le membre recouvert de sa peau; mais la différence des effets observés dans ces deux circonstances est beaucoup trop grande pour être attribuée à cette cause unique. M. du Bois-Reymond se demanda d'abord si la grande intensité du courant produit par le membre écorché n'était pas due au contact de l'air atmosphérique avec les muscles; mais des expériences directes lui firent écarter cette idée, et il ne tarda pas à reconnaître que la condition essentielle de la manifestation du courant produit par le muscle dans son état naturel, était le contact de l'eau salée avec la surface naturelle du muscle. Lorsque le muscle est recouvert de peau, l'eau salée ne peut arriver jusqu'à la surface musculaire, et le courant demeure très-faible.

Pour arriver à comprendre cette singulière action de l'eau salée, il convenait de l'étudier avec des muscles isolés, plutôt qu'avec les masses musculaires de tout un membre. De cette manière, M. du Bois-Reymond a constaté

(1) Voyez sur ces coussinets humides et sur les dispositions expérimentales en général, l'ouvrage de M. du Bois-Reymond sur l'électricité animale.

les faits suivants : Si l'on prend le muscle gastrocnémien d'une grenouille, et qu'on le débarrasse du prolongement aponévrotique du tendon d'Achille, qui couvre la coupe transversale naturelle du muscle, en faisant communiquer les deux extrémités du muscle avec le multiplicateur, on obtient un courant musculaire intense. Si l'on répète l'expérience sans enlever le prolongement du tendon d'Achille, on obtient encore un courant dirigé comme le précédent, mais d'une intensité beaucoup plus faible. Pour faire apparaître le courant musculaire avec toute son intensité, il suffit de plonger une fois le muscle dans l'eau salée : il suffit même de mouiller d'eau salée le prolongement du tendon d'Achille, c'est-à-dire la coupe transversale naturelle du muscle. L'eau salée n'est pas d'ailleurs le seul liquide qui jouisse de la propriété de rendre sensible le courant musculaire; toutes les dissolutions alcalines, acides ou salines, l'alcool, l'esprit-de-bois, l'éther sulfurique, l'éther acétique, la créosote, la térébenthine, les huiles grasses, l'eau sucrée, l'albumine, etc., la possèdent également. Les seuls liquides qui n'exercent pas d'influence sur la manifestation du courant musculaire, sont peut-être le sang et la lymphe, c'est-à-dire les deux liquides avec lesquels les muscles se trouvent en contact pendant la vie. Dans ses premières expériences, M. du Bois-Reymond se servait ordinairement de collodium imbibé d'albumine, comme intermédiaire entre les extrémités du muscle et les extrémités du galvanomètre; aussi le courant musculaire s'était-il toujours montré avec toute son intensité.

Si l'on détruit le prolongement aponévrotique du tendon d'Achille par le contact d'un morceau de porcelaine fortement chauffé, l'intensité du courant musculaire devient aussi grande que par l'action de l'eau salée.

En résumé, si le muscle communique à l'une des extrémités du galvanomètre par sa coupe transversale naturelle, le courant musculaire se manifeste très-faiblement; il ne

devient sensible que si l'on remplace la coupe transversale naturelle par la coupe transversale artificielle, ou si l'on mouille de divers liquides la coupe transversale naturelle.

L'identité de l'action exercée par les liquides les plus différents ne permet pas de supposer que cette action résulte d'une force électromotrice développée au contact du liquide et de la matière musculaire. Comme d'ailleurs l'ablation ou la destruction de l'enveloppe tendineuse du muscle produit exactement l'effet du contact des liquides, on en doit conclure que les faits observés tiennent à une force électromotrice existant dans la couche musculaire que cette enveloppe tendineuse recouvre immédiatement et agissant en sens contraire de la force électromotrice qui produit le courant musculaire. M. du Bois-Reymond propose de donner à cette couche superficielle le nom de couche *parélectronomique,* parce qu'elle s'oppose à la manifestation des lois de l'électricité musculaire. La couche parélectronomique existe sur tous les muscles des grenouilles, mais ses propriétés ne sont pas toujours également développées; si l'on fait communiquer un muscle au galvanomètre par sa coupe transversale et sa coupe longitudinale naturelles, quelquefois le courant observé est très-intense, le plus souvent il est assez faible, quelquefois même il est de sens contraire au courant musculaire normal. Toutes ces anomalies disparaissent par un refroidissement prolongé des muscles. Après un séjour de plusieurs heures dans la glace, ou dans un mélange réfrigérant, tous les muscles cessent de manifester le courant musculaire, ou même produisent un faible courant opposé au courant normal. Cet état particulier, auquel les muscles sont amenés par l'abaissement de température, est appelé, par M. du Bois-Reymond, *état parélectronomique*. Il disparaît immédiatement, et le courant musculaire normal se manifeste, si l'on enlève la couche parélectronomique, si on la mouille d'eau salée, ou si on la détruit par le contact d'un morceau de porcelaine fortement chauffée.

Les propriétés précédentes ne sont pas spéciales aux muscles de la grenouille. Elles se retrouvent dans les muscles des Oiseaux, des Mammifères et des Poissons.

DEUXIÈME MÉMOIRE (1).

Lu à l'Académie de Berlin, le 15 mars 1852.

Après avoir montré que le courant musculaire existait dans les animaux vivants, M. du Bois-Reymond s'est occupé de manifester ce courant dans l'homme. La méthode à suivre consistait évidemment à mettre en rapport, avec les extrémités du galvanomètre, deux points différents du corps humain, et à examiner l'effet produit soit dans l'état de repos, soit dans l'état de contraction des muscles. Mais il était indispensable, pour arriver à des résultats positifs, d'étudier toutes les causes qui pouvaient produire, dans l'expérience, des courants électriques, indépendamment de l'action musculaire. Cette étude, aussi pénible que minutieuse, forme l'objet du présent Mémoire.

Les expériences chez l'homme ont rendu nécessaire l'usage du galvanomètre à vingt-quatre mille tours qui avait servi aux recherches de M. du Bois-Reymond sur le courant nerveux. Cette nécessité vient uniquement de la grande résistance du corps humain. D'après ses propres expériences, comparées avec celles de M. Édouard Weber et avec celles de MM. Lenz et Ptschelnikoff, M. du Bois-Reymond estime que la résistance du corps humain équivaut à celle d'un fil de cuivre de 1 millimètre de diamètre et de plusieurs myriamètres de longueur; elle est à peu près en raison inverse de l'étendue de la surface de contact du corps et des électrodes; elle diminue beaucoup lorsque l'épiderme est enlevé. Ces deux dernières circonstances démontrent évidemment que la majeure partie de la résistance est due à la

---

(1) *Monatsberichte, etc.*, année 1852, page 111.

mauvaise conductibilité de l'épiderme. Enfin, l'élévation de température diminue notablement la résistance dont il s'agit (1).

Si l'on met en rapport, avec les extrémités du galvanomètre, deux points symétriques du corps, par exemple deux doigts correspondants, les deux mains, les deux pieds, si la double communication s'établit au même instant, et si la température des deux points symétriques est la même, on observe, au premier moment, des indications galvanométriques tout à fait irrégulières; mais au bout de peu d'instants, il se produit un courant dont la direction demeure constante lorsqu'on répète plusieurs fois l'expérience, même à des intervalles assez éloignés. Ce courant, que M. du Bois-Reymond appelle le *courant propre,* n'a pas la même direction ni la même intensité chez des individus différents; il peut même changer de sens chez le même individu, mais seulement à des époques très-éloignées, car il persiste quelquefois, avec une direction constante, pendant plusieurs mois.

Si les deux points symétriques qui communiquent avec le galvanomètre sont à des températures inégales, ils possèdent une force électromotrice très-sensible qui se manifeste par un courant dont les effets s'ajoutent algébriquement à ceux du courant propre. M. du Bois-Reymond n'a étudié ces *courants par inégalité de température* que dans le cas où ils sont produits par les doigts des deux mains. A cet effet, il déterminait d'abord, pour deux doigts symétriques, la direction et la grandeur du courant propre; il plongeait ensuite ces doigts dans deux milieux inégalement échauffés (ces milieux étaient de l'eau salée, du mercure ou du sable), et les remettait au bout de quelque temps en communi-

---

(1) M. du Bois-Reymond est parvenu à démontrer rigoureusement ce dernier principe, dans des expériences où il a su se rendre indépendant de l'influence qu'exerce la température sur la polarisation des électrodes.

cation avec le galvanomètre. L'un des doigts ayant la température zéro, et l'autre recevant successivement les températures 15°,30 et 45 degrés, le courant marcha, à travers le galvanomètre, du doigt le plus froid vers le doigt le plus chaud; le maximum d'effet correspondit à une température de 30 degrés seulement du doigt le plus chaud. Un doigt à 15 degrés et un doigt à 30 degrés donnèrent un courant dirigé comme le précédent, mais très-faible; un doigt à 15 degrés et un doigt à 45 degrés donnèrent un courant intense de direction opposée (1). Ces phénomènes remarquables se produisent de la même façon sur des individus différents, mais seulement pendant la vie. Sur le cadavre, les courants par inégalité de température sont faibles et de direction constante.

Si deux points symétriques du corps ont la même température, mais s'ils sont mis en rapport avec le galvanomètre à des instants différents, on obtient une nouvelle espèce de courants, que l'on peut appeler, avec M. du Bois-Reymond, *courants par défaut de simultanéité*. Ces courants marchent, à travers le galvanomètre du doigt qui a été le premier plongé dans les vases de communication, vers l'autre doigt; leur durée est d'ailleurs assez courte et ils sont bientôt remplacés par le courant propre. Les mains entières, les pieds et les coudes se comportent exactement comme les doigts. Ces courants sont d'ailleurs beaucoup plus forts que les courants par inégalité de température et n'en dépendent en aucune façon, car ils se produisent sans altération lorsque les vases, où l'on plonge successivement les doigts, ont la température naturelle du corps.

Une quatrième cause, toute différente des précédentes,

(1) M. du Bois-Reymond rappelle, à l'occasion des courants par inégalité de température, des expériences de Nobili qui démontrent que le contact des liquides inégalement échauffés développe une force électromotrice assez considérable.

peut encore développer des courants lorsque deux points symétriques de la peau communiquent avec le galvanomètre. Si les deux mains sont plongées dans les vases de communication, et si l'on ferme l'une d'elles, il se produit un fort courant qui va de la main fermée à la main ouverte à travers le galvanomètre, et qui dure aussi longtemps qu'on tient la main fermée. On pourrait croire que ce courant est un effet de la contraction musculaire, mais il se produit également bien si la main, au lieu d'être fermée par une action volontaire, est fermée par une personne qui ne fait pas partie du circuit. Dans cette circonstance, il n'y a pas de contraction musculaire, il y a simplement une tension de la peau, et telle paraît être la cause du courant. M. du Bois-Reymond le désigne sous le nom de *courant par tension.*

Voilà donc, en résumé, quatre causes différentes qui peuvent développer des courants entre des points symétriques de la peau et qui, évidemment, peuvent agir aussi lorsqu'on touche deux points non symétriques pour chercher à rendre manifeste le courant musculaire. Il n'est pas besoin de faire remarquer combien l'action de ces causes rend difficile la recherche du courant musculaire chez l'homme vivant. M. du Bois-Reymond a étudié, en tenant compte de toutes ces circonstances, les courants qui se développent entre le pied et la main, entre le pied et le coude, entre la main et la poitrine. Dans ces divers cas, il a obtenu des courants très-intenses et de direction constante; mais un examen attentif l'a conduit à regarder ces phénomènes comme produit par des forces électromotrices inhérentes à la peau, et en conséquence comme étrangers au courant musculaire. En effet, la direction de ces courants change généralement lorsqu'on change la nature du liquide qui est en contact avec la peau, et ceux dont la direction demeure constante ne présentent pas, lorsqu'on contracte les mus-

cles, le phénomène de la variation négative qui est caractéristique du courant musculaire.

TROISIÈME MÉMOIRE.

Lu à l'Académie de Berlin, le 6 et le 20 janvier 1853.

Aux diverses sources de courants électriques perturbateurs signalées dans le précédent Mémoire, M. du Bois-Reymond a ajouté l'état d'inégale transpiration des points de la peau communiquant au galvanomètre. Pour manifester cette influence, on enferme pendant quelque temps l'une des mains dans un sac de gutta-percha, qui s'applique sur l'avant-bras sans le serrer. Lorsque la main est en sueur, on la retire et on plonge les deux mains dans les deux vases de communication remplis d'eau salée. Il se produit un courant énergique, dirigé de la main qui est en sueur vers la main sèche à travers le galvanomètre. Dans l'eau de source, dans l'acide sulfurique étendu, les résultats sont les mêmes; dans une dissolution de potasse, la direction du courant est incertaine. Cette nouvelle force électromotrice agit donc dans le sens général des précédentes : le courant marche, à travers le galvanomètre, du point où l'état de la peau est modifié vers le point où la peau se trouve dans son état normal.

Après l'étude de cette nouvelle source d'électricité, M. du Bois-Reymond décrit en détail les expériences qu'il a tentées, afin de manifester le courant musculaire humain en touchant deux points non symétriques de la peau. Les résultats d'aucune de ces expériences n'ayant été complétement satisfaisants, nous ne nous arrêterons pas à en parler, et nous passerons immédiatement aux expériences connues que M. du Bois-Reymond a communiquées en 1849 et 1850 à l'Académie des Sciences de Paris.

On se rappelle sans doute le dispositif de ces expériences. L'observateur plonge les doigts de ses deux mains dans deux vases pleins d'eau salée communiquant avec le galvanomètre par l'intermédiaire de deux lames de platine complétement dépourvues de toute force électromotrice. Il attend que l'aiguille galvanométrique se soit fixée en équilibre, soit au zéro de la graduation, soit à quelque distance de ce point, par suite du courant propre de la peau, puis il contracte, aussi fortement que possible, tous les muscles de l'un des bras, en ayant soin que cette contraction n'amène aucun mouvement des doigts plongés dans le liquide. A cet instant, l'aiguille du galvanomètre éprouve une impulsion dont l'intensité dépend de la force et de l'adresse de l'observateur, mais dont la direction est invariable. Comme évidemment, dans l'état de repos des muscles qui précède la contraction, les courants musculaires des deux bras se détruisent par raison de symétrie, on ne peut attribuer l'effet qui accompagne la contraction qu'à la variation négative qu'éprouvent les courants du bras contracté. Telle est l'interprétation que M. du Bois-Reymond a donnée de son expérience; son nouveau Mémoire a pour objet de la justifier contre toutes les objections présentées par divers physiciens, et particulièrement contre les objections indiquées dans le Rapport de la Commission de l'Académie des Sciences de Paris.

D'abord l'expérience donne le même résultat lorsqu'on remplace l'eau salée des vases de communication par l'acide sulfurique étendu, l'eau de source, le sulfate de cuivre, la potasse ou l'acétate de soude en dissolution. On ne peut donc l'attribuer à une action particulière des liquides sur la surface de la peau. Le courant n'est pas non plus déterminé par l'agitation que la contraction musculaire peut communiquer au liquide, et par suite aux électrodes de platine qui y plongent; on peut, en effet, après avoir fermé le circuit par un siphon plein d'eau, agiter vivement

les électrodes dans le liquide sans produire aucun courant. Enfin, les petits mouvements de la main, qui peuvent la faire plonger un peu plus ou un peu moins dans le liquide, sont aussi sans influence : on ne concevrait pas d'ailleurs comment ils donneraient un courant dirigé constamment du bras contracté vers le bras non contracté.

Voilà donc une première série de causes d'erreurs, qu'on peut appeler *grossières*, et dont l'influence est nulle. Il reste à examiner quelques objections plus sérieuses et plus délicates.

On a premièrement objecté que la contraction du bras déterminait une élévation de température de la main, et l'on a assigné ainsi au courant observé une origine thermo-électrique. Cette objection est immédiatement écartée par la faiblesse de l'élévation de température dont il s'agit, et surtout parce qu'à des températures plus élevées que 30 degrés, la direction du courant thermo-électrique serait contraire à la direction observée (1).

D'autres personnes ont supposé qu'une congestion sanguine se produisait dans la main par suite de la contraction du bras, et était la véritable cause du courant.

M. du Bois-Reymond a étudié directement l'influence d'une congestion sanguine beaucoup plus grande que celle qui peut accompagner la contraction, et l'a trouvée tout à fait insensible. A cet effet, il tenait pendant quelques minutes l'une des mains élevée au-dessus de la tête, et l'autre pendante le long du corps ; la première devenait pâle et vide de sang, la seconde rouge et congestionnée, et, malgré cette différence, en plongeant les mains dans les vases de communication, on n'observait pas de courant appréciable.

---

(1) *Voyez* dans le second Mémoire les expériences qui prouvent qu'à des températures comprises entre 30 et 45 degrés, les courants thermo-électriques de la peau vont de la main la plus chaude à la main la moins chaude, à travers le galvanomètre.

M. Becquerel a émis l'idée que le courant observé par M. du Bois-Reymond était dû à une transpiration subite du membre tétanisé. Les expériences citées au commencement de ce Mémoire assignent aux courants produits par la transpiration, une direction opposée à celle qu'exigerait l'hypothèse de M. Becquerel. Il est donc inutile de la discuter plus longuement, mais il est nécessaire de dire quelques mots d'une expérience que M. Becquerel avait imaginée à l'appui de sa théorie. Cette expérience consiste à tétaniser l'un des bras sans le faire communiquer avec le galvanomètre, et à plonger les mains dans les vases de communication quelques instants après que la contraction musculaire a cessé. On observe toujours un faible courant dirigé dans le même sens que le courant des expériences de M. du Bois-Reymond, et il résulte de là, suivant M. Becquerel, que la contraction musculaire n'est pas la cause directe des phénomènes.

Une telle conclusion n'est point exacte; les expériences de M. du Bois-Reymond sur les muscles des animaux ont démontré que la variation négative du courant musculaire persiste quelque temps après que la contraction musculaire a cessé, et l'expérience de M. Becquerel s'explique évidemment par cette persistance, qui doit avoir lieu chez l'homme comme chez les animaux. On peut d'ailleurs s'en assurer directement. En effet si, après avoir fait dévier l'aiguille du galvanomètre par la contraction des muscles d'un bras, on laisse ces muscles revenir à l'état naturel, l'aiguille ne revient au zéro qu'avec une extrême lenteur, et indique ainsi la persistance d'une force électromotrice assez grande pour détruire l'effet dû à la polarisation des électrodes.

Enfin, quelques personnes ont paru trouver une grande difficulté dans la comparaison de l'expérience de M. du Bois-Reymond sur l'homme, avec l'expérience analogue qui peut être faite sur la grenouille. Dans l'expérience sur

l'homme, le courant observé est ascendant dans le membre contracté. Au contraire, si l'on place une grenouille à cheval par ses membres inférieurs sur les vases de communication, et qu'on fasse contracter l'un de ces membres, le courant est descendant dans le membre contracté. Si l'on répète l'expérience sur l'homme, en substituant les membres inférieurs aux membres supérieurs, le courant est toujours ascendant, et la contradiction est encore plus évidente.

En réfléchissant sur cette dernière difficulté, il paraît impossible de la considérer comme sérieuse. La forme et les dimensions des masses musculaires sont si différentes chez l'homme et chez la grenouille, qu'il n'est pas étonnant que les résultats soient opposés. On peut d'ailleurs reconnaître une semblable opposition de résultats chez les animaux. La jambe du lapin donne un courant descendant lorsque les muscles sont à l'état de repos, et la variation négative du courant musculaire qui accompagne la contraction, produit sur l'aiguille du galvanomètre l'effet d'un courant ascendant. Tout se passe donc chez le lapin comme chez l'homme, et cependant il n'est pas difficile de démontrer que les lois élémentaires du courant musculaire sont les mêmes chez le lapin que chez la grenouille et les autres animaux. Il y a plus : on peut signaler dans la disposition des muscles de la grenouille, du lapin et de l'homme, une différence importante, qui explique peut-être la différence des résultats. Dans la grenouille, à l'extrémité supérieure du muscle gastrocnémien, la coupe transversale naturelle est comme ensevelie dans la masse du muscle; ce muscle ne peut donc donner, dans l'état de repos, qu'un courant ascendant. Au contraire, dans l'homme et dans le lapin, la masse musculaire qui correspond au gastrocnémien de la grenouille se termine, à sa partie supérieure, par des aponévroses parfaitement libres, et il est possible que, dans l'état de repos, le muscle produise un courant descendant dans le circuit extérieur.

Nous terminerons ce résumé en indiquant un mode d'expériences à l'aide duquel M. du Bois-Reymond est parvenu à augmenter, dans une grande proportion, le courant produit par la contraction volontaire des muscles. Le procédé consiste à enlever complétement l'épiderme, et à supprimer ainsi la plus forte des résistances qui s'opposent à la manifestation des courants de l'organisme humain. A cet effet, M. du Bois-Reymond s'est appliqué un vésicatoire sur la face dorsale de chaque avant-bras, immédiatement au-dessus du poignet; il a ouvert les cloches qui se sont formées, et en a complétement éloigné l'épiderme. Mettant ensuite les deux plaies artificielles en communication avec le galvanomètre, il a produit par la contraction musculaire un courant incomparablement plus intense que dans l'état normal de la peau. La déviation a été de 60 à 70 degrés, tandis qu'en faisant communiquer avec le galvanomètre les mêmes points de la peau demeurés intacts, il n'a produit, par la contraction d'un des bras, qu'une déviation de 2 à 3 degrés.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUILLET 1853.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim	A MIDI.	à MIDI.
1	754,34	+16,7		753,86	+18,8		753,27	+20,8		755,05	+14,4		+21,2	+12,4	Très-nuageux	S. O.
2	758,53	+16,4		759,45	+18,5		760,66	+18,2		763,23	+14,2		+19,9	+10,3	Éclaircies.	O. N. O.
3	765,14	+17,3		765,26	+19,2		765,70	+19,6		764,16	+16,6		+19,9	+ 9,5	Éclaircies............	O. N. O
4	762,94	+20,5		762,27	+20,7		761,46	+23,5		760,91	+20,8		+23,3	+12,4	Couvert..............	S. S. O.
5	760,83	+20,6		760,58	+23,8		759,49	+23,3		759,18	+20,9		+26,9	+16,1	Très-nuageux.	S. S. O.
6	758,69	+22,6		758,02	+28,6		757,21	+27,5		757,13	+24,0		+28,1	+15,2	Beau......	S. O.
7	755,40	+19,9		754,46	+31,6		753,32	+31,3		754,50	+29,5		+32,0	+16,8	Beau.	E.
8	755,73	+28,5		755,69	+28,8		755,89	+30,6		757,03	+24,7		+31,0	+20,7	Beau................ .	S. S. O. fort.
9	755,35	+27,7		754,88	+26,3		756,33	+27,2		757,89	+22,7		+30,0	+20,6	Nuageux.............	N. O.
10	759,26	+19,4		759,15	+21,2		759,16	+21,4		760,20	+16,7		+22,5	+15,0	Couvert....	O. S. O.
11	760,77	+19,9		759,90	+23,3		759,29	+24,2		758,99	+19,9		+25,5	+13,0	Nuageux..............	O.
12	759,19	+19,7		758,83	+22,0		758,26	+24,2		757,26	+19,0		+24,7	+13,8	Couvert...............	O.
13	752,43	+21,9		750,64	+24,7		747,99	+24,2		747,85	+17,2		+25,6	+14,9	Couvert....	S. S. E.
14	746,52	+19,5		745,20	+17,8		744,67	+20,0		744,96	+16,6		+21,5	+13,7	Couvert...............	O. S. O.
15	745,89	+16,1		747,50	+16,0		749,45	+18,4		752,28	+13,4		+19,1	+14,1	Pluie.	S. O
16	752,42	+16,2		752,41	+17,1		752,35	+17,7		754,76	+13,0		+18,1	+ 9,9	Couvert..............	S. S. O.
17	758,96	+18,3		759,04	+20,7		758,49	+21,9		758,99	+15,0		+22,7	+12,0	Couvert...............	S. S. O.
18	759,07	+19,2		758,75	+20,6		757,99	+22,0		758,75	+16,2		+23,0	+12,1	Éclaircies............	S. O.
19	758,07	+17,0		757,61	+19,4		758,20	+17,8		759,45	+14,6		+20,1	+12,4	Très-nuageux.........	S. O. fort.
20	759,35	+14,8		758,84	+18,6		758,15	+21,0		757,63	+14,7		+21,4	+12,4	Couvert.	O.
21	755,83	+19,5		755,16	+22,2		754,33	+22,8		754,51	+15,6		+23,5	+10,6	Très-nuageux....	S. S. E.
22	754,31	+19,3		754,28	+19,3		754,06	+20,0		754,38	+17,7		+19,5	+11,5	Pluie.........	S. S O.
23	758,82	+17,5		759,90	+19,3		759,01	+20,7		758,47	+15,4		+20,9	+13,7	Couvert..............	S. S. O.
24	756,06	+21,6		754,74	+24,7		754,29	+26,0		753,93	+19,8		+26,6	+10,0	Nuageux	S. S. O.
25	753,72	+18,5		755,08	+16,0		755,40	+19,6		756,74	+13,6		+20,5	+14,7	Pluie forte...........	N. O.
26	758,09	+20,1		757,94	+21,1		757,82	+22,0		758,54	+16,3		+22,3	+12,0	Très-nuageux.	S. O.
27	758,12	+22,3		757,18	+24,3		755,40	+26,5		753,22	+24,4		+27,0	+12,5	Beau.................	E. S. E.
28	753,85	+20,0		754,49	+21,3		754,75	+23,1		755,66	+19,5		+23,1	+12,9	Couvert.............	O. S. O.
29	757,41	+18,8		757,68	+20,3		757,85	+20,0		758,18	+15,4		+21,6	+15,4	Très-nuageux	O.
30	756,77	+16,3		756,54	+18,0		755,98	+22,4		757,42	+14,2		+22,5	+12,7	Couvert ; pluie fine...	O. N. O.
31	760,79	+17,2		760,70	+19,8		760,43	+21,6		760,35	+16,5		+21,7	+10,9	Nuageux	O. N. O.
1	758,62	+21,0		758,36	+23,4		758,25	+24,0		758,92	+20,4		+25,5	+14,9	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	753,27	+18,3		754,87	+20,0		744,84	+21,1		755,09	+16,0		+22,2	+12,8	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4,72
3	756,70	+19,2		756,63	+20,6		756,30	+22,2		756,49	+17,1		+22,6	+12,4	... Moy. du 21 au 31	Terr. 4,34
	756,86	+19,5		756,62	+21,3		756,34	+22,5		756,82	+17,8		+23,4	+13,4	...Moyenne du mois..... + 18°,4	

SUR LA DISTRIBUTION DES COURANTS ÉLECTRIQUES DANS LE DISQUE TOURNANT DE M. ARAGO;

PAR M. CH. MATTEUCCI (1).

EXTRAIT DU PREMIER MÉMOIRE.

Après la découverte de l'induction entre un circuit voltaïque et un circuit conducteur fermé, M. Faraday eut la pensée d'appliquer les extrémités du galvanomètre sur un disque de cuivre tournant en présence d'un aimant. Il trouva ainsi des courants électriques qui étaient développés par l'induction de l'aimant sur le disque dont les points changeaient successivement de distance de l'aimant, et en ayant recours aux lois de l'électromagnétisme, il parvint à jeter les fondements de l'explication du magnétisme de rotation de M. Arago. MM. Nobili et Antinori firent un grand nombre d'expériences pour mieux déterminer la distribution des courants électriques induits dans le disque, et, après eux, M. Faraday reprit cette étude dans une Lettre adressée à Gay-Lussac; et, sans ajouter de nouvelles expériences, il devina en quelque sorte les conditions de l'état électrodynamique du disque qui étaient nécessaires pour expliquer toutes les forces que M. Arago avait trouvées émaner de ce disque.

Il suffit de faire un très-petit nombre d'expériences pour étudier, avec le galvanomètre, l'état électrique du disque de cuivre tournant en face de l'aimant pour obtenir des courants qui, presque sur les mêmes lignes, ont des directions opposées, et qui certainement ne peuvent exister. Lorsqu'on fait l'expérience avec un disque de cuivre qui

(1) Quatre Mémoires de M. Matteucci sur le magnétisme de rotation paraîtront en entier dans le prochain cahier des *Annali dell' Università Toscana*.

tourne dans un plan vertical en présençe d'un aimant dont l'axe est horizontal, en se promenant au hasard avec les extrémités du galvanomètre sur ce disque, on ne peut tirer une autre conséquence que celle-ci : la ligne verticale qui coupe normalement la ligne polaire trace la direction sur le disque, dans laquelle les courants sont nuls ou presque nuls, et parallèlement à cette ligne sont les directions des courants induits les plus forts. C'est, en quelque sorte, l'inverse de ce qui a lieu dans le disque fixe au moment où l'action inductrice commence ou cesse. Ce résultat de l'expérience admis, on a imaginé la décharge des courants développés parallèlement à la ligne polaire dans les parties du disque les plus éloignées des pôles, et l'on est ainsi parvenu à supposer deux circuits fermés à droite et à gauche de la ligne polaire, tels qu'ils sont tracés dans les figures données par MM. Nobili et Antinori, et adoptés par M. Faraday.

On a compris généralement après, que l'existence de ces deux circuits qui se reproduisent sur le disque tournant et qui restent fixes dans l'espace, tels qu'ils ont été figurés par les physiciens que j'ai cités, était insuffisante à expliquer entièrement le magnétisme de rotation de M. Arago. D'ailleurs, l'avoir trouvé sur le disque et presque sur les mêmes lignes des courants induits de direction contraire, faisait croire que la détermination rigoureuse de l'état électrique de ce disque était encore à faire.

J'ai imaginé que cet état électrique devait être analogue à celui d'une lame métallique mince et très-étendue traversée par un courant voltaïque, et sur laquelle la détermination des filets électriques qui la parcourent peut être faite avec une méthode très-simple et rigoureuse que je ne ferai que rappeler ici. Lorsqu'on applique les extrémités d'un galvanomètre sur cette lame, ce qui a lieu sans que pour cela il y ait un changement sensible produit dans l'intensité du courant voltaïque, on ne tarde pas à trouver des points entre lesquels on n'a pas de courants dérivés, et dont

la réunion forme ces lignes que j'ai appelées de *nul courant*. Il n'y a, pour tracer une de ces lignes, qu'à tenir fixe une des extrémités du galvanomètre, et à changer la position de l'autre, tantôt à droite, tantôt à gauche. On trouve immédiatement, et sans aucun tâtonnement, qu'en se déplaçant dans un sens, le courant dérivé obtenu augmente d'intensité, et qu'en se déplaçant dans le sens contraire, le courant augmente aussi, mais il est d'une direction opposée. Au milieu de ces points, il y a certainement celui qui appartient à la ligne de nul courant. Je rappellerai ici très-brièvement les propriétés fondamentales de ces lignes, telles qu'on peut facilement les démontrer par l'expérience, en confirmant les résultats de quelques recherches analytiques déjà très-anciennes, faites d'abord en Allemagne par MM. Kirchoff et Smaasen. Autour des pôles de la pile, et en se tenant éloignées des bords de la lame, les lignes de nul courant sont des cercles à centre variable placés sur la droite qui joint les pôles. En tenant les deux extrémités du galvanomètre sur des points différents de la lame qui appartiennent à deux de ces lignes déterminées de la manière décrite, les courants dérivés qu'on obtient ont partout la même intensité. Les lignes de nul courant se replient toujours à la proximité des bords de la lame, de manière à les couper normalement. La ligne qui coupe à moitié la droite qui joint les pôles est non-seulement une ligne de nul courant, mais aussi une ligne *neutre* ou d'*inversion*, c'est-à-dire une ligne sur laquelle, en appliquant une des extrémités du galvanomètre, on n'a jamais de courant en appliquant l'autre extrémité dans des points très-éloignés des pôles et qui sont à l'état naturel, tandis qu'on a des courants en sens inverse en laissant une extrémité fixe sur la ligne neutre, et en allant avec l'autre vers un pôle ou l'autre de la pile. Une fois qu'on a déterminé sur la lame un certain nombre de lignes de nul courant, on est sûr de parvenir à tracer, avec exactitude, les filets ou les courants électriques qui traversent la

lame, car les directions de ces courants sont données par des lignes qui joignent les pôles et qui coupent normalement les lignes de nul courant.

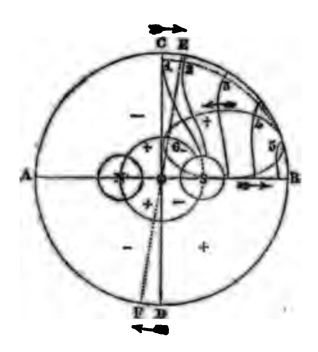
En recherchant avec cette méthode la distribution des courants électriques dans le disque tournant de M. Arago, je suis parvenu à des résultats très-satisfaisants; je dois me borner ici à indiquer les conclusions principales d'un grand nombre d'expériences que j'ai réunies dans un Mémoire qui doit paraître bientôt dans les *Annales de l'Université de Pise*.

1°. Sur le disque métallique, tournant en présence de l'aimant, l'induction développe un état d'équilibre dynamique qu'on peut considérer fixe dans l'espace, et qui est représenté par des lignes neutres et d'autres de nul courant, auxquelles sont perpendiculaires les filets ou les courants électriques. Ces lignes ont les mêmes propriétés que celles qui se trouvent dans une lame métallique traversée par un courant, et l'on peut, avec la même méthode, déterminer la direction des courants et la position des pôles.

2°. A mesure que la vitesse de rotation du disque augmente, on trouve que le diamètre neutre vertical se déplace dans le sens du mouvement, et proportionnellement à la vitesse de rotation. En conséquence de ce déplacement, le diamètre horizontal, autour duquel les systèmes des courants du disque sont symétriques, est transporté dans le même sens, et cesse de coïncider avec la ligne polaire.

Afin de faire mieux comprendre ces conclusions, je décrirai, avec quelque développement, les résultats obtenus dans une de mes expériences. Je prends un disque de cuivre de $0^m,80$ de diamètre qui est fixé sur un disque de bois, et bien centré sur l'axe de la machine de rotation de Savart. Un électro-aimant de 100 kilogrammes pour le poids du cylindre de fer doux, en forme de fer à cheval, est placé horizontalement à quelques millimètres de distance de la surface du disque. C'est donc un disque de cuivre qui tourne

dans un plan vertical autour d'un axe qui coupe à moitié la distance entre les pôles. L'électro-aimant est mis en activité par vingt piles de Grove. Les lignes 1, 2, 3, 4, 5 sont des



lignes de nul courant ; la ligne circulaire 6, qui passe à peu près par la projection des centres des pôles, est une ligne neutre ou qui sépare des états électriques contraires, comme le diamètre vertical COD. Le disque est ainsi divisé en quatre zones séparées par le diamètre vertical COD, et par la ligne neutre circulaire 6. Les états électriques les plus forts ou les pôles des courants qui se distribuent sur le disque, correspondent aux pôles de l'électro-aimant, et la ligne neutre 6 sépare ces états électriques les plus forts. Les lignes ponctuées indiquent les courants qui forment, dans cette disposition, quatre systèmes fermés, disposés deux à deux autour de chaque pôle. L'existence de la ligne neutre 6, qui doit être coupée par les courants qui l'approchent, conduit nécessairement à admettre celle de quatre systèmes de courants fermés autour de la ligne polaire. En faisant tourner le disque avec une certaine vitesse, le diamètre vertical COD, qui représente une ligne neutre, se trouve déplacé dans le sens de la rotation et proportionnellement à la vitesse du mouvement, ce qui entraîne le déplacement correspondant de toutes les lignes neutres et de nul courant, et, par conséquent, celui aussi des systèmes des courants.

J'ai composé, avec du fil de cuivre couvert de soie fixé sur un plan de cire, des circuits semblables à ceux trouvés sur le disque tournant avec la méthode décrite. En faisant passer un courant électrique dans ces circuits, en plaçant convenablement le barreau aimanté, et en tenant compte du déplacement de ces circuits, dû à la rotation, on peut obtenir tous les effets dus aux composantes trouvées par M. Arago dans son analyse de la force qui émane du disque tournant.

SUR LE MAGNÉTISME DE ROTATION DANS DES MASSES DE BISMUTH CRISTALLISÉES ;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

EXTRAIT DU DEUXIÈME MÉMOIRE.

Dans ce Mémoire, j'ai décrit l'appareil et les méthodes employées dans mes expériences sur le magnétisme de rotation. L'appareil consiste dans un électro-aimant que je fais tourner avec un mouvement d'horlogerie. Le corps soumis à l'action de l'électro-aimant tournant est suspendu sur les pôles. Dans certains cas, je suspends le corps à un fil d'argent, et je mesure les forces développées par la rotation en mesurant la torsion à laquelle ces forces font équilibre. Il faut tenir le corps suspendu dans l'eau, afin qu'il s'arrête plus facilement. Dans d'autres cas, je tenais le corps suspendu à un fil de cocon, et les forces développées étaient mesurées en comptant le nombre des rotations uniformes qu'il faisait dans un temps donné. Parmi un grand nombre d'expériences que j'ai dû faire d'abord sur les phénomènes du magnétisme de rotation avant d'en venir au bismuth

cristallisé, je me borne à citer les deux suivantes : J'ai soumis à l'électro-aimant tournant deux sphères de cuivre, l'une pleine et l'autre formée d'une couche très-mince de cuivre déposé avec le galvanoplastique. Ces deux sphères, qui avaient exactement le même diamètre, pesaient, l'une $59^{gr},80$, et l'autre $10^{gr},850$. Les forces développées par l'électro-aimant tournant dans ces deux sphères et mesurées par la torsion, ont été trouvées dans le rapport de 1 : 0,71. Avec des sphères plus petites, l'une pleine et l'autre vide, les différences étaient encore moindres que celles exprimées avec ce rapport. Il est donc prouvé que les forces développées dans une couche sphérique de métal qui fait partie d'une sphère pleine sont beaucoup moindres que celles qui se produisent dans la couche isolée : ainsi les couches internes sur lesquelles l'induction inductrice est moindre, servent à décharger les courants développés sur la couche externe. Des effets analogues se produisent dans un grand nombre de cas de magnétisme de rotation.

L'autre expérience est faite en soumettant à l'action de l'électro-aimant un cube formé de lames de cuivre très-minces, isolées entre elles par une couche de vernis. Si ce cube, suspendu à quelques centimètres sur l'électro-aimant, est disposé de manière à avoir ses lames horizontales, il ne ressent pas l'action de l'électro-aimant tournant. Mais si les lames sont verticales, on le voit prendre un mouvement très-rapide de rotation. Dans cette dernière disposition, les courants induits peuvent se développer librement et circuler sur chaque lame, ce qui n'a pas lieu dans le premier cas : en outre, toutes les lames du cube agissent presque avec la même intensité quand elles sont verticales.

Dans les expériences sur le bismuth cristallisé, j'ai formé des cubes parfaitement égaux de bismuth cristallisé dont deux faces opposées étaient des plans naturels de clivage : on forme facilement ces cubes en préparant d'avance des grandes masses de bismuth pur et cristallisé. Avec ce même

métal, j'ai formé aussi des cubes dont la cristallisation était petite et confuse. En soumettant à l'action de l'électro-aimant tournant des cubes de bismuth cristallisé dans des positions différentes relativement à la ligne polaire, et en comparant de la même manière le bismuth cristallisé et celui qui est amorphe, je suis parvenu aux résultats suivants :

1°. Les forces développées par l'électro-aimant tournant sont plus grandes pour les masses de bismuth amorphes que pour celles de ce métal cristallisé;

2°. Les forces développées par l'électro-aimant tournant dans des masses de bismuth cristallisé sont plus grandes lorsque les clivages sont verticaux et perpendiculaires aux plans des courants de l'électro-aimant, que dans le cas où ces clivages sont placés horizontalement.

SUR LE MAGNÉTISME DE ROTATION

Développé dans des masses formées de particules métalliques très-petites isolées entre elles ;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

EXTRAIT DU TROISIÈME MÉMOIRE.

Pour préparer ces masses, je commence par obtenir du cuivre, de l'argent ou du bismuth à l'état de division extrême, en décomposant avec le courant d'une pile très-forte des solutions très-pures de ces métaux. Les particules de cuivre, ainsi obtenues après avoir été réduites avec l'hydrogène, ont moins de $\frac{1}{100}$ de millimètre de dimension, et le plus grand nombre de ces particules n'a que la moitié et encore moins de sa grandeur. De telles poudres métalliques sont repoussées par l'aimant. En mêlant rapidement ces poudres avec de la colophane fondue, j'obtiens des mélanges

homogènes qui sont encore repoussés de l'aimant et qui, placés entre les pôles, prennent la position équatoriale. Ces mélanges sont parfaitement isolants, et on peut facilement s'en assurer en les réduisant en lames très-minces sur lesquelles on applique les extrémités d'un circuit voltaïque contenant une pile très-forte et un très-bon galvanomètre. J'ai suspendu par un fil de cocon, sur l'électro-aimant, à une très-petite hauteur des pôles, des sphères de 12 millimètres de diamètre formées de ces mélanges de résine et de poudres métalliques. L'électro-aimant étant mis en rotation, les sphères *tournent dans le même sens* et accomplissent ainsi plusieurs révolutions. Les forces développées sont plus grandes pour les sphères qui contiennent la poudre de cuivre ou d'argent que pour celles formées avec le bismuth divisé, mais les différences sont beaucoup plus petites que celles qui passent entre les pouvoirs conducteurs de ces métaux.

J'ai fait un très-grand nombre d'expériences pour rechercher la relation qui pouvait exister entre les dimensions des parties métalliques qui font partie d'une masse isolante soumise à l'action de l'électro-aimant tournant, et les forces développées par cette action. Il est incontestable, qu'en admettant que la diminution des forces développées dans une masse métallique par un aimant tournant à la suite de sa division, eût lieu dans un rapport constant, de manière à pouvoir appliquer les résultats obtenus avec une division qui n'est pas encore très-grande, à ceux présentés par ces poudres métalliques très-fines dont j'ai donné les dimensions, il est, dis-je, incontestable qu'on ne pourrait ainsi concevoir le magnétisme de rotation trouvé dans les mélanges de résine et de poudres métalliques que j'ai décrits. D'ailleurs ces mélanges, comme je l'ai déjà dit, se conduisent comme des corps diamagnétiques et non comme des corps qui contiendraient des particules conductrices dans lesquelles les courants induits seraient développés sui-

vant les mêmes lois que dans les masses métalliques continues.

Ainsi donc le magnétisme de rotation, développé dans les mélanges de résine et de particules métalliques très-fines, ne saurait être expliqué de la même manière qu'on le fait pour les masses métalliques.

On peut aussi prouver par l'expérience que l'action qui donne lieu aux phénomènes diamagnétiques n'intervient pas dans le magnétisme de rotation de nos mélanges. En effet, le phosphore et l'acide stéarique qui sont des corps doués d'un pouvoir diamagnétique beaucoup plus fort que celui des mélanges de résine et de poudre de cuivre et d'argent, n'acquièrent pas, sous l'action de mon électro-aimant, le magnétisme de rotation. Je ne désespère pas d'obtenir, avec des électro-aimants beaucoup plus forts, le magnétisme de rotation dans le phosphore et dans l'acide stéarique, d'autant plus que les anciennes expériences de M. Arago prouvent qu'une action de ce genre existe entre l'aimant et des corps isolants. Mais il ne restera pas moins vrai que le diamagnétisme n'intervient pas dans le magnétisme de rotation de nos mélanges.

Ayant trouvé qu'une quantité minime de colcothar ($\frac{1}{2000}$), mêlée uniformément avec de la cire ou de l'acide stéarique, formait un mélange doué du magnétisme de rotation, quoique repoussé par l'aimant fixe, je pouvais douter que le magnétisme de rotation des mélanges formés de résine et de poudres métalliques très-divisées fût dû à des quantités très-minimes de matière ferrugineuse incapable de neutraliser le pouvoir diamagnétique de la cire ou de l'acide stéarique. Ce doute a été complétement enlevé en employant, au lieu de poudre de cuivre ou de bismuth, les oxydes de ces métaux, dans lequel cas il n'y a plus eu de magnétisme de rotation.

En faisant osciller entre les pôles d'un électro-aimant très-fort de nom contraire, des sphères formées de résine

et de poudre métallique très-divisée, et en comptant le nombre des oscillations faites pour descendre d'un certain nombre de degrés, j'ai trouvé aussi une influence très-manifeste de l'aimant sur ces mélanges. Enfin, j'ai fait tourner en présence de l'électro-aimant des masses de particules métalliques isolées entre elles : dans ce cas, une des spirales de l'électro-aimant était employée comme circuit induit et comprenait un très-bon galvanomètre. C'est avec cet appareil d'induction beaucoup plus fort et sensible que celui employé par M. Verdet dans ses belles expériences sur la polarité diamagnétique, que j'ai pu obtenir des effets d'induction très-manifestes, en agissant sur l'électro-aimant avec des masses formées de morceaux d'une lame très-mince de cuivre qui avaient de 1 à 2 millimètres de largeur; je n'ai pu parvenir à découvrir la même action dans les mélanges formés avec des poudres métalliques très-divisées.

Je considère donc comme démontré par l'expérience, que des masses formées par des particules métalliques très-petites, isolées entre elles, acquièrent, sous l'action de l'aimant en rotation, des propriétés analogues à celles qui se développent dans des masses métalliques continues, mais qui ne peuvent être expliquées en ayant recours aux actions magnétiques ou diamagnétiques ordinaires, ni en admettant que dans ces particules les courants électriques se développent par induction, comme dans le disque de M. Arago. Il résulte de l'ensemble de ces faits, dont je n'ai pu citer ici que les principaux, qu'une induction moléculaire, qui peut être magnétique, suivant la théorie de Coulomb, ou électrique à la manière d'Ampère, serait le premier effet de l'action du magnétisme sur tous les corps, et qui dépendrait du pouvoir conducteur des forces d'agrégation, des quantités de chaleur, etc., de faire que cette induction moléculaire persiste plus ou moins longuement ou se tranforme dans des courants induits.

MÉMOIRE

Sur les conséquences qu'on peut déduire des expériences de M. Regnault sur la loi de compressibilité des gaz;

PAR M. AVOGADRO.

Extrait des *Mémoires de l'Académie de Turin*, 2e série, tome XIII.

M. Regnault, dans son Mémoire sur la compressibilité des fluides élastiques publié en 1847 parmi ceux de l'Académie des Sciences de Paris, tome XXI, a déterminé expérimentalement, pour l'air atmosphérique, le gaz hydrogène, le gaz acide carbonique et le gaz azote, les valeurs du rapport de la densité à la pression, qui ont lieu pour chacun de ces fluides aériformes pris à différentes densités. Il a trouvé qu'en exprimant la pression ou force élastique r en mètres de mercure, et désignant par m la densité qui répond à chaque pression, en prenant pour unité celle qui appartient à chaque gaz sous la pression de 1 mètre de mercure, la valeur de $\frac{r}{m}$, qui est nécessairement égale à 1, d'après les unités indiquées pour le gaz pris sous la pression de 1 mètre, et qui, selon la loi de Mariotte, devrait toujours rester telle pour toutes les pressions, se trouve plus grande que l'unité, et croissante avec la densité m, pour le gaz hydrogène, et, au contraire, moindre que l'unité, et décroissante par l'accroissement de la densité m, pour l'air atmosphérique, le gaz azote et l'acide carbonique. Les expériences qu'il a faites à cet égard se rapportent aux quatre densités 2, 4, 8 et 16, c'est-à-dire aux densités 2, 4, 8 et 16 fois aussi grandes que celle appartenant à chaque gaz sous la pression de 1 mètre de mercure, à la température commune et constante de quelques degrés au-dessus de la glace fondante.

Il est naturel d'attribuer le décroissement de la valeur de $\frac{r}{m}$ par l'accroissement de la densité, dans les gaz qui l'ont présenté, à la tendance de ces gaz à la liquéfaction qui devrait y avoir lieu par leur réduction à une densité plus ou moins considérable, et dont l'influence commencerait à se faire sentir par l'affaiblissement de la force élastique du gaz, même à des densités encore éloignées de cette limite, telles que celles qui répondent à la pression de quelques mètres de mercure; en sorte que la loi de Mariotte ne se trouverait en défaut pour ces gaz que par l'imperfection de leur état gazeux, due à l'approche de leur point de liquéfaction. Mais on se demande alors ce que signifie cette marche croissante de la valeur de $\frac{r}{m}$ que nous présente l'hydrogène en partant de la densité qui a lieu sous la pression de 1 mètre de mercure, et il semble qu'on ne peut expliquer autrement ce fait, qu'en admettant qu'aucun gaz ne suit réellement la loi de Mariotte dans sa compressibilité, et qu'un gaz parfait, ou libre de toute influence de l'approche de sa liquéfaction, doit offrir une valeur de $\frac{r}{m}$ croissante, ou, ce qui revient au même, un accroissement d'élasticité plus rapide que selon la simple proportionnalité à la densité. Le gaz hydrogène serait dans ce cas pour toutes les densités auxquelles les expériences de M. Regnault se sont étendues, se trouvant, à ces densités, encore assez éloigné de son point de liquéfaction pour que l'influence de son approche y soit insensible, ou ne fasse que diminuer la rapidité de l'accroissement de $\frac{r}{m}$ sans le changer en décroissement.

On pouvait même prévoir à priori que, dans un gaz parfait, le rapport $\frac{r}{m}$ de la pression à la densité devait présenter une marche croissante par l'accroissement de la densité au-dessus d'une valeur donnée, et, par conséquent,

une marche décroissante par la diminution de la densité au-dessous de ce point, tandis que la loi de Mariotte donne pour ce rapport une valeur constante pour toutes les densités, quelque petites qu'elles soient. En effet, si cette constance se maintenait jusqu'à la limite de la densité nulle, c'est-à-dire dans toutes les distances des molécules entre elles jusqu'à une distance infinie, ou au moins indéfinie, il s'ensuivrait que les molécules à ces distances exerceraient encore entre elles une force répulsive, tandis que tous les phénomènes connus de la physique nous conduisent à admettre que les forces moléculaires, dans quelque corps que ce soit, bien loin de s'étendre à une distance indéfinie, deviennent insensibles à toute distance sensible.

Ces considérations nous montrent la nécessité de substituer à la loi de Mariotte, pour la compressibilité des gaz, une autre loi qui satisfasse à la condition de donner au rapport $\frac{r}{m}$ une valeur nulle pour une certaine densité très-petite, mais finie, ou, ce qui revient au même, de donner pour r une valeur nulle avant que la densité soit réduite à zéro. Il serait impossible d'y parvenir, dans l'état actuel de nos connaissances, par des considérations purement théoriques fondées sur la nature et le mode d'action des forces moléculaires, qui appartiennent à la constitution des corps gazeux; mais on peut chercher à déduire des expériences mêmes de M. Regnault sur la compressibilité des gaz, et en particulier sur celle de l'hydrogène, une loi empirique qui s'accorde avec cette condition, et qu'on puisse admettre comme représentant d'une manière approximative la loi de la nature pour la compressibilité des gaz parfaits. Les mêmes expériences pourront ensuite servir à exprimer l'influence de la tendance à la liquéfaction, au delà d'une certaine limite de densité, pour altérer cette loi dans les différents gaz particuliers.

C'est ce double objet que j'ai cherché à remplir dans le Mémoire dont je donne ici l'extrait.

Et d'abord, quant à la détermination d'une loi par les gaz parfaits, satisfaisant à la condition indiquée, d'après les observations relatives au gaz hydrogène, il est clair qu'on ne pouvait y parvenir que par une fonction exponentielle, d'après laquelle le rapport $\frac{r}{m}$ croisse en progression arithmétique pour des densités croissant en progression géométrique; car l'accroissement de $\frac{r}{m}$ pour des densités qui sont entre elles comme 1, 2, etc., étant très-petit d'après les expériences de M. Regnault, le décroissement par la réduction de la densité à $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, etc., de celle qui a lieu sous la pression de 1 mètre de mercure, ne pourrait aussi produire, sans cela, que des diminutions très-peu considérables dans la valeur de $\frac{r}{m}$, incapables de réduire cette valeur à zéro, avant que la densité m fût réduite elle-même à zéro. C'est donc par une fonction de ce genre que j'ai cherché à représenter les premières observations sur le gaz hydrogène, supposées encore libres de l'influence de la tendance à la liquéfaction.

M. Regnault a trouvé que, pour les densités 2, 4, 8 et 16, en prenant pour unité celle qui a lieu sous la pression de 1 mètre de mercure, et à la température à laquelle il opérait, les valeurs correspondantes de $\frac{r}{m}$ dans le gaz hydrogène étaient représentées par les nombres 1,000430, 1,001532, 1,004243, 1,010102, au lieu de rester toujours égales à l'unité, comme l'aurait exigé la loi de Mariotte. La forme la plus simple exponentielle, par laquelle on puisse chercher à représenter ces nombres, assujettie à la condition que $\frac{r}{m} = 1$ lorsque $m = 1$, est $a^{\frac{r}{m}-1} = m$, a étant une constante à déterminer par les observations. Cette expres-

sion, en y appliquant les logarithmes, prend la forme $\left(\frac{r}{m} - 1\right) \log a = \log m$. Mais en essayant de déterminer dans cette formule la valeur de $\log a$, et par là a même, par l'une quelconque des quatre observations indiquées ci-dessus, on trouverait que la formule résultante serait loin de représenter aucune des trois autres. Il faut donc substituer à $\frac{r}{m} - 1$ dans cette formule une fonction algébrique de cette même quantité, et l'on peut essayer d'y employer la plus simple de ces fonctions, savoir une seule puissance de cette quantité, dont il faudra déterminer l'exposant, en même temps que la valeur de a, au moyen de deux des observations. En désignant par x cet exposant, la formule deviendra

$$a^{\left(\frac{r}{m} - 1\right)^x} = m,$$

ou sous la forme logarithmique,

$$\left(\frac{r}{m} - 1\right)^x \log a = \log m,$$

ou

$$\left(\frac{r}{m} - 1\right)^x = \frac{1}{\log a} \cdot \log m = \log m,$$

en posant $\frac{1}{\log a} = \mathrm{A}$, dans laquelle il faudra déterminer x et A par la combinaison des équations fournies par les diverses observations prises deux à deux. Ces différentes combinaisons nous donnent autant de valeurs, tant de x que de A, un peu différentes entre elles, et dont celles de A se trouvent à peu près comprises entre $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$. C'est donc entre ces deux valeurs fractionnaires de l'exposant x qu'il faudrait choisir pour avoir une expression approchée, de la forme indiquée, de la loi qui règne entre ces observations. Mais il faut maintenant se rappeler que ce n'est pas précisément la loi qui suit l'hydrogène dans sa compressibilité, que nous

devons chercher ici, mais celle qu'il présenterait si la tendance à la liquéfaction n'y exerçait aucune influence, supposition qui ne se vérifie probablement que pour les densités plus basses parmi celles sur lesquelles M. Regnault a expérimenté. La loi cherchée doit donc donner pour $\frac{r}{m} - 1$ un accroissement un peu plus rapide que celui qui a lieu par les observations dont nous avons fait usage. Or il est facile de s'assurer que cette condition se vérifie par l'exposant $\frac{1}{3}$, tandis que l'exposant $\frac{1}{2}$ donnerait, au contraire, un accroissement de $\frac{r}{m} - 1$ moins rapide que celui indiqué par les observations. C'est donc l'exposant $\frac{1}{3}$ qu'il faut employer pour représenter la loi de compressibilité des gaz parfaits, et il ne s'agit plus, pour déterminer A ou $\frac{1}{\log a}$, que de faire usage de la première observation, relative à la densité 2, qu'on peut supposer, avec le plus de probabilité, exempte de toute influence de la tendance à la liquéfaction. Selon cette première observation, on a, comme on a vu,

$$\frac{r}{m} = 1,000430 \quad \text{ou} \quad \frac{r}{m} - 1 = 0,000430;$$

on aura donc, d'après notre formule, l'équation

$$(0,000430)^{\frac{1}{3}} = \text{A} . \log a = \text{A} . 0,30103,$$

en employant les logarithmes tabulaires; de laquelle on tire $\text{A} = 0,25073$.

La loi cherchée devient par là, sous la forme logarithmique,

$$\left(\frac{r}{m} - 1\right)^{\frac{4}{3}} = 0,25073 . \log m,$$

ou

$$\frac{r}{m} - 1 = (0,25073 . \log m)^3 = 0,015762 (\log m)^3.$$

Si l'on veut mettre cette formule sous la forme exponentielle, on observera que, puisque

$$A = \frac{1}{\log a} = 0,25073,$$

on a

$$\log a = \frac{1}{0,25073} = 3,98835,$$

ce qui donne

$$a = 9735,32;$$

la formule exponentielle devient donc

$$(9735,32)^{\left(\frac{r}{m} - 1\right)^{\frac{1}{3}}} = (9735,32)^{\sqrt[3]{\frac{r}{m} - 1}} = m.$$

Il est facile de voir que, d'après cette formule, la valeur de $\frac{r}{m}$ doit devenir nulle sans que la densité soit réduite à zéro, condition à laquelle nous avons supposé que la loi de la compressibilité des gaz devait satisfaire ; et l'on peut déterminer quelle est la densité à laquelle cela aura lieu. En effet, si l'on suit dans cette formule

$$\frac{r}{m} = 0,$$

et par conséquent $\frac{r}{m} - 1 = -1$, on aura

$$(9735,32)^{-1} = m, \quad \text{ou} \quad m = \frac{1}{9735,32}.$$

La base a de notre exponentielle exprime ainsi le nombre par lequel l'unité doit être divisée pour avoir la densité à laquelle $\frac{r}{m}$ devient nul, ou, ce qui revient au même, elle exprime le volume dans lequel devrait s'étendre le volume 1 d'un gaz sous la pression de 1 mètre de mercure, pour que sa force élastique fût anéantie. La distance entre les molécules est alors devenue trop grande pour que leur force ré-

pulsive puisse encore s'y exercer à la température ordinaire. On parvient droit au même résultat en faisant usage de la formule sous la forme logarithmique. Au reste, nous ne pouvons regarder ce nombre $\frac{1}{9735,32}$ ou environ $\frac{1}{10000}$ que donne l'application de notre formule pour la densité à laquelle il n'y avait plus de pression, que comme une approximation, une formule empirique, ne pouvant conduire à une valeur rigoureusement exacte pour un point si éloigné des observations sur lesquelles elle est fondée....

On peut remarquer que la formule de la compressibilité d'un gaz parfait, que nous proposons de substituer ainsi à la loi de Mariotte, qui donne $\frac{r}{m} = 1$, ou $\frac{r}{m} - 1 = 0$ pour toutes les densités, se réduirait à celle-ci, en y supposant $a = \infty$ ou $\frac{1}{a} = 0$, c'est-à-dire si la densité à laquelle la pression s'anéantit était nulle, comme cela est une conséquence nécessaire de la loi de Mariotte.

On pourrait mettre notre formule exponentielle sous une forme plus simple, sans s'écarter beaucoup des observations, en substituant au nombre 9735,32 le nombre rond 10000; elle serait alors $10000^{\left(\frac{r}{m} - 1\right)^{\frac{1}{3}}} = m$, et deviendrait sous la forme logarithmique, $\frac{r}{m} - 1 = \frac{1}{64} (\log m)^3$. Nous nous en tiendrons cependant, dans les applications que nous ferons ici de notre formule, pour la valeur de a, au nombre de 9735,32, que nous avons déduit immédiatement des observations.

Mais cette loi ne doit se vérifier réellement, d'après ce qui précède, même pour le gaz hydrogène, que jusqu'à une certaine densité, au delà de laquelle la tendance à la liquéfaction commence à y exercer une influence sensible. Cette limite, d'après la supposition probable que nous avons admise, est, pour le gaz hydrogène, la densité 2, c'est-à-

dire double de celle qui a lieu sous la pression de 1 mètre de mercure, puisque c'est par l'observation relative à cette densité que nous avons déterminé le coefficient de log m dans la formule logarithmique. En effet, si l'on applique successivement la formule aux densités 4, 8 et 16, on trouve, pour les valeurs correspondantes de $\frac{r}{m}$, les nombres 1,003440, 1,011647 et 1,026519, au lieu que les observations ont donné respectivement les nombres 1,001532, 1,004243 et 1,010101 : les différences entre les nombres calculés et ceux observés sont 0,001908, 0,007406 et 0,017417; elles vont en croissant, comme cela doit être à mesure que la densité s'accroît, et s'approche par là de celle où la liquéfaction devrait avoir lieu. Ces différences représentent l'abaissement de la pression ou force élastique relativement à la densité due à cette influence, et il s'agit maintenant d'en déduire la loi de cet abaissement, et la modification à apporter par là à la formule générale de la compressibilité des gaz parfaits, pour avoir la loi complète de la compressibilité de l'hydrogène en particulier, à partir de la densité où cette influence commence à s'y exercer.

Si nous appelons D la diminution de la valeur $\frac{r}{m} - 1$, exprimée en fonction de la densité, la formule complète, sous sa forme logarithmique, pour les densités auxquelles cette diminution commence à être sensible, deviendra

$$\frac{r}{m} - 1 = 0{,}015762\,(\log m)^3 - \mathrm{D},$$

et nous devons maintenant déterminer, d'après les différences indiquées ci-dessus, quelle fonction la quantité D doit être de la densité m, ou plutôt de la quantité $m - 2$, à laquelle, par hypothèse, cette diminution devient sensible.

Encore ici, nous supposons que la quantité D soit représentée par approximation, par une certaine puissance de

$m-2$, et il faudra déterminer à la fois, par deux observations, l'exposant x de cette puissance, et le coefficient dont cette puissance doit être affectée, que nous désignerons par C ; savoir, nous poserons pour cela l'équation

$$D = C\,(m-2)^x,$$

et il s'agira de déterminer les valeurs de x et de C. En employant pour cela les deux observations relatives à $m=4$, $m=8$, pour lesquelles nous avons vu que les différences ici exprimées par D sont 0,001908 et 0,007406, nous aurons, pour cette détermination, les deux équations

$$0{,}001908 = C(4-2)^x = C(2)^x;\; 0{,}007406 = C(8-2)^x = C(6)^x,$$

par la combinaison desquelles on obtient $x = 1{,}234$, $C = 0{,}00081115$. En combinant de même les équations fournies par les observations relatives à $m=4$, $m=8$ et $m=8$, $m=16$, on trouve pour x deux autres valeurs 1,136 et 1,093, et deux autres valeurs de C peu différentes de la précédente. Les trois valeurs de x sont toutes assez rapprochées de 1,125 ou $\frac{9}{8}$, pour qu'on puisse adopter approximativement cette fraction simple pour la valeur de l'exposant x dans notre formule. Quant à C, on pourrait prendre pour sa valeur la moyenne des valeurs données par les trois combinaisons dont nous avons parlé; mais il est plus convenable de déterminer cette valeur par celles qu'on déduirait des trois équations séparément, en y introduisant la valeur $\frac{9}{8}$ que nous venons d'admettre pour l'exposant. Ces valeurs se trouvent être 0,0008748, 0,0009866 et 0,0008945; les deux extrêmes de ces trois valeurs étant le plus d'accord entre elles, nous adopterons leur moyenne 0,00088465, comme la valeur la plus probable de C. Si, pour juger du degré d'exactitude avec lequel l'expression de D qui en résulte, savoir $D = 0{,}00088465\,(m-2)^{\frac{9}{8}}$, reproduit les valeurs observées, on y fait successivement $m=4$, $m=8$, $m=16$, on trouve pour D les valeurs

0,001929, 0,006640, 0,017224, tandis que les valeurs observées sont 0,001908, 0,007406, 0,017417; il y a presque identité entre l'observation et le calcul pour les deux observations entières : la valeur intermédiaire s'écarte seule un peu plus de celle observée.

En adoptant cette expression de D, la formule de la compressibilité du gaz hydrogène pour les densités supérieures à 2 devient

$$\frac{r}{m} - 1 = 0,015762(\log m)^3 - 0,00088465\,(m-2)^{\frac{9}{8}}.$$

Si l'on fait, dans cette formule, successivement $m=4$, $m=8$, $m=16$, on trouve, pour les valeurs calculées de $\frac{r}{m}-1$, les nombres 0,001511, 0,005009, 0,010295, tandis que les valeurs observées sont respectivement 0,001532, 0,003243, 0,010101. Encore ici il n'y a écart un peu notable que pour l'observation relative à $m=8$.

Pour l'application de cette formule aux densités inférieures à 2, le second terme de la valeur de $\frac{r}{m}-1$ devra être supprimé, ce qui réduira cette formule à celle générale des gaz parfaits, puisque nous avons admis que le gaz hydrogène en suivait la loi au-dessous de cette limite.

Il est tout à fait probable qu'une formule analogue à celle que nous venons d'établir pour le gaz hydrogène soit aussi applicable aux autres gaz, la partie qui se rapporte à la loi générale de la compressibilité des gaz parfaits, restant la même partout, et celle qui dépend de leur tendance à la liquéfaction retenant le même exposant, et ne différant que par le point où l'influence de cette tendance commence à devenir sensible, et par le coefficient dont cette partie est affectée. Ainsi, pour un gaz où la tendance à la liquéfaction ne deviendrait sensible que pour une densité supérieure à 1, c'est-à-dire à la densité qui lui appartient sous la pression

de 1 mètre de mercure, la formule, sous la forme logarithmique, serait, d'après ce qui précède,

$$\frac{r}{m} - 1 = 0,015762 (\log m)^3 - C(m - A)^{\frac{9}{8}},$$

dans laquelle il faudrait seulement déterminer pour chaque gaz les valeurs de C et de A, c'est-à-dire le coefficient du terme dû à la tendance à la liquéfaction, et de la densité au delà de laquelle cette influence se fait ressentir.

La forme de la formule doit devenir nécessairement un peu plus compliquée pour les gaz où la tendance à la liquéfaction commence à s'exercer même pour des densités inférieures à celle qui a lieu sous la pression de 1 mètre de mercure. Pour ces gaz, la première partie de la valeur de $\frac{r}{m} - 1$, relative à la loi de compressibilité des gaz parfaits, ne serait pas immédiatement applicable, puisqu'on y prend pour unité des densités celle qui appartient au gaz sous cette pression en le supposant un gaz parfait, tandis que, par hypothèse, la densité qui a réellement lieu pour ce gaz à cette pression-là est déjà influencée par l'approche de la liquéfaction qui tend à augmenter cette densité.... C'est la densité qui appartiendrait au gaz sous la pression de 1 mètre, sans cette influence, qu'on dit alors prendre pour unité des densités, au lieu de la densité observée, pour y appliquer la loi générale des gaz parfaits, qui devra être modifiée ensuite par l'influence de la tendance à la liquéfaction, à partir du point où elle commence à s'y exercer.

Le gaz acide carbonique est dans ce cas, et, pour déterminer à la fois pour ce gaz la densité à laquelle l'influence de la tendance à la liquéfaction commence à y devenir sensible, et la densité qu'il aurait sous la pression de 1 mètre sans cette influence, au lieu de celle qu'on y observe en raison de cette influence même, on peut profiter des expériences que M. Regnault même a publiées sur ce gaz dans son

Mémoire sur la densité des gaz, qui fait aussi partie du tome XXI de l'Académie des Sciences de Paris, et dont il avait déjà fait connaître les résultats dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, juin 1845. Selon ces expériences, la densité du gaz acide carbonique à 0 degré, et sous la pression atmosphérique $0^m,76$, est 1,5291, en prenant pour unité celle de l'air sous la même température et pression : cette densité diminue un peu successivement à des pressions inférieures, en prenant encore pour unité la densité de l'air sous chacune de ces pressions, et je trouve par interpolation, d'après les résultats de ces expériences, qu'elle se réduirait à 1,5210 sous la pression de $\frac{1}{4}$ d'atmosphère, et qu'il n'y aurait plus de diminution sensible pour des pressions inférieures à celle-là. Ainsi la densité de ce gaz sous la pression de $\frac{1}{4}$ d'atmosphère est devenue $\frac{1,521}{1,5291} = 0,9947$ de celle qu'il avait sous la pression atmosphérique, ou réciproquement la densité que le gaz acide carbonique se trouve avoir sous la pression atmosphérique par l'influence de la tendance à la liquéfaction est $\frac{1,5291}{1,521} = 1,0053$ de celle qui lui aurait appartenu sans cette influence.

Il est remarquable que la densité 1,521 de l'acide carbonique à laquelle cette considération nous conduit, en prenant pour unité celle de l'air atmosphérique, sous une pression commune à laquelle la tendance à la liquéfaction ne s'y exercerait pas, est à peu près celle qui représente le poids atomique de la substance de ce gaz composé; en effet, ainsi que l'a remarqué M. Regnault dans le Mémoire cité, la densité de ce gaz calculée par cette relation serait 1,52024.

Nous pouvons donc adopter le rapport indiqué 0,9947 ou son inverse 1,0053, comme ayant lieu entre la densité observée sous la pression atmosphérique, et celle qui appartiendrait à l'acide carbonique si la tendance à la liqué-

faction n'y avait aucune influence; et nous pouvons étendre approximativement le même rapport pour le gaz sous la pression de 1 mètre de mercure, en prenant pour unité la densité de l'air sous la même pression.

Cela posé, une densité m quelconque observée sous une pression r exprimée en mètre de mercure, telle qu'elle est indiquée par M. Regnault, en prenant pour unité des densités celle que le gaz acide carbonique a réellement sous la pression de 1 mètre, doit être divisée par 0,9947, ou, ce qui revient au même, multipliée par 1,0053, quand on veut l'exprimer en prenant pour unité celle que le gaz aurait eue sous la pression de 1 mètre, si l'influence de la tendance à la liquéfaction n'y avait pas eu lieu; savoir, si l'on appelle μ les densités exprimées dans cette dernière unité, en retenant m pour désigner les densités observées dans l'unité des expériences de M. Regnault, on aura en général $\mu = 1{,}0053.m$. Ainsi, sous la pression de 1 mètre, on aurait pour l'acide carbonique, si la tendance à la liquéfaction n'y avait aucune influence, $\frac{r}{\mu} = 1$ ou $\frac{r}{\mu} - 1 = 0$; et pour toute autre valeur de r, on aurait dans le même cas pour l'expression de $\frac{r}{\mu} - 1$ la même forme de fonction de μ, que nous avons adoptée par rapport à m pour les gaz parfaits, savoir sa formule serait $\frac{r}{\mu} - 1 = 0{,}015767\,(\log\mu)^3$; mais cette formule ne se vérifie pas réellement, sans autre modification, puisque l'influence de la tendance à la liquéfaction s'exerce dans le gaz acide carbonique, même sous la pression de 1 mètre, ce qui doit altérer la valeur initiale de $\frac{r}{\mu}$, qui, selon cette formule, serait 1, et changer un peu toutes les autres valeurs de $\frac{r}{\mu}$ qui seraient données par la même formule. Il faut donc ajouter à cette formule en μ, comme nous l'avons fait pour celle de l'hydrogène en m, un terme

négatif dû à la tendance de liquéfaction, et qu'il faudra appliquer ici tant aux pressions supérieures à 1 mètre qu'à celles inférieures, jusqu'à la densité $\mu = \frac{1}{4}$; et c'est l'expression de cette partie négative en fonction de μ, qu'il faut chercher à déterminer par les observations, comme nous l'avons fait en fonction de m pour le gaz hydrogène.

En désignant par D cette partie négative, et en lui donnant une forme analogue à celle que nous avons établie pour l'hydrogène, elle sera ici $D = C(\mu - 0{,}25)^{\frac{9}{8}}$, le point auquel cette modification commence à être applicable étant, selon ce qui précède, $\mu = \frac{1}{4} = 0{,}25$, au lieu qu'il était $m = 2$ pour le gaz hydrogène, où l'on retient l'exposant $\frac{9}{8}$ qu'on peut regarder comme tenant à la constitution générale du gaz par rapport à leur tendance à la liquéfaction, et il ne s'agit plus que de déterminer le coefficient C, de manière que la formule

$$\frac{r}{\mu} - 1 = 0{,}015762\,(\log \mu)^3 - C(\mu - 0{,}25)^{\frac{9}{8}}$$

satisfasse à toutes les observations. J'observe que cette détermination de C peut être faite ici d'abord par l'observation même relative à la pression de 1 mètre, pour laquelle la densité observée est $m = 1$, et par là $\mu = 1{,}0053$. La formule donne pour cette valeur de μ, en y faisant $r = 1$, et par conséquent $\frac{1}{1{,}0053} - 1 = 0{,}9947 - 1 = -0{,}053$, l'équation

$$-0{,}0053 = 0{,}015762\,(\log 1{,}0553)^3 - C(1{,}0053 - 0{,}25)^{\frac{9}{8}},$$

de laquelle on déduit, en exécutant les opérations numériques, $C = 0{,}007267$.

Mais les quatre autres observations, relatives aux densités $m = 2$, $m = 4$, $m = 8$, $m = 16$, qui reviennent à

$\mu = 2{,}0106$, $\mu = 4{,}0212$, $\mu = 8{,}0424$, $\mu = 16{,}0848$, peuvent nous donner quatre valeurs de ce coefficient C. M. Regnault a trouvé pour ces densités les valeurs de $\frac{r}{m}$, 0,99147, 0,97423, 0,93992, 0,87038, desquelles on peut déduire pour $\frac{r}{\mu}$ les valeurs correspondantes de 0,98625, 0,96909, 0,93496, 0,86579. En introduisant ces valeurs de $\frac{r}{\mu}$ dans la formule générale ci-dessus, on en obtient quatre équations qui donnent pour C les valeurs 0,007510, 0,007724, 0,007619, 0,007238 à joindre à la première 0,007267 que nous a donnée l'observation relative à $m = 1$. La moyenne de ces cinq valeurs de C, toutes fort peu différentes entre elles, est 0,0074716. On aura donc une formule propre à représenter de près toutes les cinq observations, en prenant cette moyenne pour la valeur de C; et la formule de la compressibilité de l'acide carbonique devient par là

$$\frac{r}{\mu} - 1 = 0{,}015762\,(\log\mu)^3 - 0{,}0074716\,(\mu - 0{,}25)^{\frac{9}{8}}.$$

Si l'on calcule par cette formule les valeurs de $\frac{r}{\mu}$ correspondantes aux cinq densités auxquelles se rapportent les cinq observations, on trouve les nombres 0,99455, 0,98632, 0,97022, 0,93644, 0,86057, peu différents des nombres observés 0,9947, 0,98625, 0,96994, 0,93496, 0,86579.

Nous pouvons maintenant appliquer notre forme d'expression à un autre gaz compris dans les expériences de M. Regnault, savoir au gaz azote, auquel cette application peut se faire d'une manière plus simple, et telle que nous l'avons indiquée plus haut avant de nous occuper de la loi de l'acide carbonique.

Le gaz azote n'ayant pu être jusqu'ici liquéfié sous de très-hautes pressions, même avec abaissement de température, on peut supposer, avec toute probabilité, que l'in-

fluence de la tendance à la liquéfaction pour altérer sa loi de compressibilité ne commence à s'y exercer, sous les températures ordinaires, qu'à une densité supérieure à celle qu'il possède sous la pression de 1 mètre de mercure, et nous pouvons ainsi représenter sa loi de compressibilité par une formule tout à fait semblable à celle que nous avons appliquée à l'hydrogène, sans la modification que nous avons dû y apporter pour l'acide carbonique. Cette formule est, comme nous avons dit,

$$\frac{r}{m} - 1 = 0,015762\,(\log m)^3 - C\,(m - A)^{\frac{3}{8}},$$

A étant la valeur de la densité *m* à laquelle l'influence de la tendance à la liquéfaction commence à devenir sensible dans ce gaz, et il ne s'agit que de déterminer les valeurs des deux quantités A et C par les observations. Les quatre valeurs de $\frac{r}{m}$, observées par M. Regnault pour les densités 2, 4, 8 et 16, sont 0,999250, 0,997953, 0,995514 et 0,991232, et celles de $\frac{r}{m} - 1$ égales à $-0,000750$, $-0,002047$, $-0,004486$, $-0,008768$. Introduisant ces valeurs dans la formule générale, on obtient quatre équations par la combinaison desquelles, deux à deux, on trouve des valeurs peu différentes pour chacune des quantités A et C; celles qu'on obtient pour A sont toutes à peu près égales à 1,25 ou $1\frac{1}{4}$, et nous pouvons, en conséquence, adopter ce nombre pour la densité à laquelle l'influence de la tendance à la liquéfaction commence à devenir sensible pour le gaz azote. Quant à la valeur de C, on pourrait prendre la moyenne de celles que donnent les combinaisons dont nous venons de parler; mais il paraît préférable d'introduire la valeur de A, à laquelle nous nous sommes fixé dans chacune des quatre opérations, pour en déduire la valeur de C séparément. On obtient ainsi les quatre nombres 0,0016309, 0,0017583, 0,0018828, 0,0017573, peu différents entre eux, et dont la moyenne

est 0,0017573. En mettant ces valeurs de A et C dans la formule générale, elle devient, pour l'azote,

$$\frac{r}{m} - 1 = 0,015762 (\log m)^3 - 0,0017573 (m - 1,25)^{\frac{9}{8}}.$$

formule dans laquelle il est toujours entendu qu'on doive supprimer la partie négative du deuxième membre, lorsqu'il s'agira de densités inférieures à 1 $\frac{1}{4}$ fois celle qui a lieu sous la pression de 1 mètre de mercure.

Si l'on calcule par cette formule les valeurs de $\frac{r}{m}$ pour les quatre densités 2, 4, 8, 16, on trouve les nombres 0,999159, 0,997957, 0,996592, 0,991239, qui s'accordent de près avec ceux observés 0,999250, 0,997953, 0,995514, 0,991232.

M. Regnault n'a point fait d'expériences directes sur la loi de compressibilité du gaz oxygène; mais, d'après les résultats de celles qu'il a faites sur l'air atmosphérique, et en partant de la loi de compressibilité du gaz azote que nous venons d'établir, on peut chercher à en déduire celle du gaz oxygène, comme formant avec l'azote le mélange qui constitue l'air atmosphérique, dans le rapport connu de 0,21 de l'un, et 0,79 de l'autre.

Par un calcul fondé sur cette considération, et dont j'ai donné le détail dans mon Mémoire, j'ai trouvé que, d'après la valeur de $\frac{r}{m}$ résultant des observations de M. Regnault, pour l'air atmosphérique, relatives aux densités 2, 4, 8 et 16; savoir, 0,998782, 0,996490, 0,993212, 0,987780, les valeurs correspondantes de $\frac{r}{m}$ pour le gaz hydrogène, aux mêmes densités, en prenant toujours pour unité la densité sous la pression de 1 mètre, étaient respectivement 0,997388, 0,991095, 0,980498, 0,974767. En supposant que la loi de compressibilité du gaz oxygène soit représentée par une formule de même espèce que celle des gaz précédents, et

désignant par A la densité à laquelle la tendance à la liquéfaction commence à y avoir quelque influence, et par C le coefficient de la partie négative qui dépend de cette influence, on peut trouver, par un calcul semblable à celui que nous avons employé pour le gaz azote, les valeurs des quantités A et C pour le gaz oxygène; j'ai cru cependant devoir écarter de ce calcul la valeur de $\frac{r}{m}$ relative à la densité 16, comme conduisant à des résultats notablement différents des autres, probablement parce que l'approche à la liquéfaction commence à altérer la nature du mélange, telle que nous l'avons supposée dans notre calcul, dans la constitution de l'air atmosphérique. J'ai trouvé ainsi que la valeur de A pouvait être considérée comme égale à l'unité, c'est-à-dire que l'oxygène cessait d'être un gaz parfait à toutes les densités supérieures à celle qu'il a sous 1 mètre de mesure de pression, et que la valeur moyenne de C était 0,003598. La formule pour le gaz oxygène devient par là

$$\frac{r}{m} - 1 = 0,015762\,(\log m)^3 - 0,003538\,(m-1)^{\frac{9}{8}}.$$

En effet, cette formule nous donne, pour les valeurs calculées de $\frac{V}{m}$ correspondantes aux densités 2, 4 et 8, les nombres 0,996892, 0,991264, 0,980063, valeurs peu différentes de celles que nous avions déduites des observations employées, 0,997388, 0,991095, 0,980498. Cependant cette formule mérite moins de confiance que celles pour les gaz précédents, à cause de la manière indirecte par laquelle nous y sommes parvenu, en partant des observations relatives à l'air atmosphérique.

La formule

$$\frac{r}{m} - 1 = 0,015762\,(\log m)^3$$

que nous avons admise pour la loi de compressibilité des

gaz parfaits, donne nécessairement, pour des valeurs successivement croissantes de la densité m, des valeurs indéfiniment croissantes aussi du rapport $\frac{r}{m}$, entre la pression et la densité, au lieu que ce rapport était constant selon la loi de Mariotte. Il n'en est pas de même pour les gaz de la nature, qui sont tous susceptibles de se liquéfier par une condensation plus ou moins grande, selon leur espèce.

Pour le gaz hydrogène, les valeurs de $\frac{r}{m}$, par l'accroissement de la densité m, en partant de $m = 1$, sont d'abord croissantes, comme on le voit par les résultats des expériences de M. Regnault, dont notre formule, pour ce gaz, exprime la marche; mais cet accroissement n'est pas indéfini : la formule en indique un maximum. En effet, en mettant cette formule sous la forme

$$\frac{r}{m} = 1 + 0{,}015762\,(\log m)^3 - 0{,}00088465\,(m-2)^{\frac{9}{8}},$$

et cherchant, d'après cette expression de $\frac{r}{m}$, celle du coefficient différentiel $\frac{d.\frac{r}{m}}{dm}$, on trouve qu'on satisfait à la condition que ce coefficient devienne nul, selon la règle connue pour la détermination des maximum et minimum, en prenant $m = 29\frac{1}{2}$ environ, ce qui donne, d'après l'expression même de $\frac{r}{m}$, pour sa valeur maximum, le nombre 0,01323, et pour la pression qui lui répond,

$$1{,}01323 . 29{,}5 = 29^{m}{,}89.$$

Au delà de ce point, la valeur du rapport $\frac{r}{m}$ commence à décroître par l'accroissement ultérieur de la densité.

Mais lorsque la valeur de $\frac{r}{m}$, pour l'hydrogène, est ainsi

arrivée à son maximum, la valeur de la pression r doit continuer à croître par l'accroissement de la densité ; et pour chercher à quelle densité la pression atteindra elle-même son maximum, il n'y a qu'à mettre notre formule sous la forme

$$r = m[1 + 0{,}015762 (\log m)^3 - 0{,}00088465 (m - 2)^{\frac{9}{8}}].$$

En appliquant à cette expression de r la règle citée pour la détermination des maximum et minimum, on trouve que le maximum de r a lieu pour la densité $m = 357$, et a lui-même pour valeur 217 mètres environ : le rapport $\frac{r}{m}$ se trouve par conséquent réduit dans ce point à $\frac{217}{357} = 0{,}608$.

La signification physique de ce maximum de pression paraît consister en ce que lorsque la densité est arrivée à ce point, le gaz cesse par cela même d'offrir les propriétés gazeuses, et passe à l'état liquide. En effet, si l'on suppose alors qu'on cherche encore à augmenter la densité du gaz en en diminuant le volume, cette densité répondra à une pression moindre que celle à laquelle le gaz était déjà parvenu ; le gaz ne pourra donc plus soutenir cette pression même, et devra se condenser encore, et ainsi indéfiniment jusqu'à sa liquéfaction. On doit donc conclure de là, autant qu'on peut compter sur le degré d'approximation de notre formule pour un point si éloigné des observations sur lesquelles elle a été calculée, que le gaz hydrogène ne se condenserait en liquide à la température de quelques degrés au-dessus de zéro, que lorsqu'on aurait porté sa densité à environ 357 fois celle qu'il a sous la pression de 1 mètre de mercure, ou 470 fois celle qu'il a sous la pression atmosphérique, et que la pression requise pour cela serait de 217 mètres de mercure et d'environ 285 atmosphères.

Pour le gaz acide carbonique, les valeurs de $\frac{r}{m}$ en partant de $r = 1$, $m = 1$, d'après les observations de M. Regnault,

vont continuellement décroissant par les accroissements de m, et s'abaissent ainsi de plus en plus au-dessous de l'unité. Il ne peut donc y avoir de maximum de ce rapport, et notre formule en $\frac{r}{\mu}$ n'en donne pas non plus pour cette dernière quantité. Mais cela n'empêche pas que la valeur de r aille en croissant à partir de la même densité 1, jusqu'à un certain maximum ; et l'on trouve en effet, en appliquant à notre formule, pour l'acide carbonique, un calcul analogue à celui que nous avons employé pour le gaz hydrogène, qu'elle donne un tel maximum, répondant à $\mu = 44,4$, ou $m = \frac{44,4}{1,0053} = 44,2$, c'est-à-dire à une densité égale à 44,2 fois celle que le gaz avait sous la pression de 1 mètre de mercure, ou environ 58,2 fois celle qu'il avait sous la pression de 1 atmosphère, et que ce maximum de pression a pour valeur $24^{m},014$, ou environ 31,6 atmosphères, tandis que la valeur du rapport $\frac{r}{\mu}$ se trouve alors réduite à 0,5404, et celle du rapport $\frac{r}{m}$ à 0,5432.

Nous avons admis ci-dessus, en parlant du gaz hydrogène, que le maximum de pression donné par la formule de compressibilité d'un gaz devait répondre au point de sa liquéfaction ; c'est ce que l'expérience confirme très-exactement pour le gaz acide carbonique. En effet, par une moyenne entre les expériences de Thilorier et celles de M. Addams, rapportées par M. Faraday, on peut prendre 31,75 atmosphères pour la pression capable de condenser l'acide carbonique en liquide à la température o degré, c'est-à-dire à une température qui ne diffère que de quelques degrés de celle à laquelle M. Regnault a fait les expériences qui ont servi de base à nos formules ; c'est presque exactement le nombre que nous venons de trouver pour le maximum de pression dans la loi de compressibilité de ce gaz.

Les formules que nous avons établies pour les gaz azote et oxygène donnent de même, pour ces deux gaz, par des calculs semblables, un maximum de pression, qui, pour le gaz azote, se trouve répondre à $m = 180,6$, et a lui-même pour valeurs environ $104^m,4$ ou 137,4 atmosphères, le rapport $\frac{r}{m}$ se réduisant alors à 0,578; et pour le gaz oxygène, répond à $m = 91$, et a pour valeurs 51 mètres ou 67 atmosphères, tandis que le rapport $\frac{r}{m}$ devient à ce point 0,559. On peut donc annoncer, par approximation, que ces deux gaz, à la température de quelques degrés au-dessus de 0 degré, se condenseraient en liquides, l'un par la pression d'environ 137 atmosphères, et l'autre par celle de 67 atmosphères, au moins dans les limites de probabilité qu'on peut attribuer à cette application éloignée de nos formules, et surtout de celle pour l'oxygène, qui n'a été déduite des observations que d'une manière indirecte.

Je rappellerai, en terminant, que les lois de compressibilité des gaz que j'ai cherché à établir dans ce Mémoire, ne se rapportent qu'à la température de quelques degrés au-dessus de zéro, à laquelle ont été faites les expériences de M. Regnault. Il est probable que les formes de fonctions que j'ai adoptées pourraient encore être appliquées à des températures plus ou moins élevées; mais les constantes en seraient nécessairement différentes, et ce n'est que par des séries d'expériences analogues, faites à différentes températures, que l'on pourra chercher à établir les lois de variation de ces constantes avec la température, et par là des formules plus générales, propres à représenter les rapports des densités aux pressions en fonction à la fois de la densité et de la température.

MÉMOIRE SUR LES ALLIAGES, CONSIDÉRÉS SOUS LE RAPPORT DE LEUR COMPOSITION CHIMIQUE;

PAR M. A. LEVOL.

DEUXIÈME PARTIE (1).

Cette seconde partie comprend l'étude des alliages d'or et d'argent, d'or et de cuivre, d'argent et de plomb, au même point de vue d'après lequel j'avais étudié dans la première partie les alliages d'argent et de cuivre, c'est-à-dire en admettant toujours, par hypothèse, que les métaux soumis à l'expérience sont susceptibles de former l'un avec l'autre une ou plusieurs combinaisons en proportions définies, et en partant de cette supposition pour chercher expérimentalement la formule propre à chaque alliage binaire atomique dont l'homogénéité aura été établie par l'analyse de ses différentes parties.

Comme les premières, ces nouvelles expériences ont été faites sur des matières coulées dans un moule en fonte de fer formé de deux pièces, et qui permettait d'obtenir une masse sphérique pesant, en or, avec le jet, environ 1 kilogramme; d'abord essayée en divers points de sa superficie, cette masse était ensuite divisée en deux parties égales suivant l'axe du jet, puis analysée dans ses parties intérieures, ainsi que je l'avais fait pour les alliages d'argent et de cuivre.

Étude des alliages formés d'or et d'argent.

L'étude de ces alliages présentait, d'abord au point de vue de la science, un intérêt tout particulier; on sait en

---

(1) *Voir* pour la première partie, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXI, page 193.

effet que, malgré les nombreuses analyses qui ont été faites par différents chimistes sur ceux d'entre eux qui constituent l'or natif, et malgré l'isomorphisme de l'or et de l'argent, c'est une question qui paraît encore controversée que celle de savoir si l'or et l'argent se rencontrent toujours en proportions atomiques dans leurs alliages naturels : or, le mode d'investigation que j'avais adopté pour l'étude générale des alliages m'a paru de nature à me permettre au moins d'infirmer le fait, dans le cas où je serais parvenu à démontrer que certaines combinaisons d'or et d'argent formées atomiquement n'eussent point présenté une composition homogène. D'un autre côté, on rencontre fréquemment dans le commerce des alliages de cette espèce, et l'examen particulier que j'en voulais faire devait naturellemeut me conduire à des résultats intéressants pour l'industrie des métaux précieux, car je n'ai pas besoin de dire que l'homogénéité des alliages est intimement liée à la fixation de leur véritable titre : il y avait donc un double intérêt dans ces recherches.

Lewis, dans son *Histoire de l'or,* et plus tard, Hatchett, dans ses Observations sur les différents alliages de ce métal, ont parlé des alliages qu'il forme avec la plupart des métaux, et, entre autres, avec l'argent, comme présentant peu d'homogénéité : je rapporterai ici ce que le premier de ces chimistes a dit à ce sujet. (*Histoire de l'or,* pages 165 et 249 de la traduction française.)

Page 165. — « Beaucoup de gens supposent que l'or
» fondu avec d'autres métaux est également répandu dans
» toute la masse, de sorte que la quantité qu'on en peut
» tirer de chaque partie du mixte aura exactement la même
» proportion avec cette partie que la totalité de l'or en a
» avec toute la masse. Il paraît pourtant, dans bien des cas,
» qu'il y a une inégalité sensible dans la distribution.
» M. Hellot, dans sa traduction française de l'ouvrage alle-
» mand de Schlutter, sur la fonte et l'essai des mines et

» des métaux, fait le détail d'une expérience qui démontre » clairement cette inégalité. Une quantité d'argent, mon- » tant à plus de vingt livres pesant et contenant environ » $\frac{1}{56}$ d'or, fut fondue dans un creuset et versée dans de » l'eau froide, pour être réduite en grenaille. En trem- » pant, à différentes fois, une cuiller de fer dans l'eau, sous » le courant du métal, on reçut une partie du premier » métal coulé, une partie du second, et enfin une partie » du dernier. Ces trois parties, essayées séparément, se » trouvèrent toutes différer dans la quantité d'or qu'elles » contenaient.

» Il y a une expérience curieuse de M. Homberg, rap- » portée dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences* » pour l'année 1713, que je risquerai de rapporter ici à » cause de sa singularité, quoique je ne l'aie pas encore » essayée. Des parties égales d'or et d'argent, fondues en- » semble et réduites en grains fins, furent mises dans un » creuset par-dessus un mélange de parties à peu près égales » de sel marin décrépité et de nitre brut. Le creuset ayant » été tenu sur un petit feu, dans un fourneau à vent, pen- » dant environ un quart d'heure, et ensuite laissé refroidir » et cassé, on trouva l'or au fond en une masse, et l'ar- » gent au-dessus en deux morceaux avec quelques grains » enveloppés dans les sels qui n'avaient pas été entière- » ment fondus. L'argent était parfaitement pur et sans le » moindre mélange d'or; mais l'or retenait environ une » sixième partie d'argent. M. Homberg répéta l'expé- » rience avec différents mélanges des deux métaux, et » trouva toujours l'argent séparé de l'or et bien pur; mais » l'or retenait un peu d'argent, excepté dans deux exem- » ples où celui-ci se trouva aussi fort pur. Il observe que, » à moins que l'or et l'argent ne se trouvent à peu près en » égale quantité, la séparation ne réussit point, et que la » seule chose délicate dans ce procédé, est de saisir le juste

» point de fusion ; car si l'on continue le feu trop long-
» temps, ou que l'on laisse prendre au mélange trop de li-
» quidité, les deux métaux, après s'être séparés l'un de
» l'autre, se remêlent encore de nouveau. »

Page 249. — « Nous avons déjà vu que, dans certains
» cas, l'alliage peut être inégalement distribué pendant la
» fusion, et que les parties hautes et basses du mixte se
» trouvent différentes en richesse. Dans les gros lingots ou
» pièces d'or jetées en moule, il en faudrait donc prendre
» un peu du fond et un peu du haut, de façon à obtenir un
» mixte qui répondît aussi près que faire se pourrait à la
» qualité de toute la masse. »

On voit que Lewis ne parle point, à cet égard, d'après ses propres observations, et je ferai remarquer que les expériences qu'il rapporte, et qui ont également été citées plus tard par Hatchett, qui semble en admettre l'exactitude, ne paraissent point avoir été faites dans les conditions indispensables pour qu'elles devinssent convaincantes ; il ne faut pas oublier, en effet, que l'affinité entre les métaux, même les plus disposés à se combiner, est toujours très-peu énergique, tellement même qu'ils peuvent rester en contact immédiat sous la forme liquide, c'est-à-dire dans la condition la plus favorable pour faciliter généralement toutes les combinaisons sans se combiner en aucune manière ; j'aurai tout à l'heure à citer un fait très-remarquable à ce sujet. L'union des métaux ne peut donc être réalisée, quand elle est possible, que sous l'influence d'une force mécanique, par l'agitation, ou, comme on le dit dans les fonderies, par le *brassage*, qui mette successivement leurs molécules en présence les unes des autres : or, dans les deux expériences rapportées par Lewis, il n'est nullement question de cette manipulation importante et tout à fait indispensable ; dès lors, je crois être fondé à dire qu'elles ne sont point concluantes.

Mes expériences sur les alliages d'or et d'argent ont eu pour objet les quatre combinaisons binaires suivantes :

$$Au^2 + Ag; \quad Au + Ag; \quad Au + Ag^2; \quad Au + Ag^{10}.$$

Le premier alliage ($Au^2 + Ag$) est de couleur jaune-verdâtre, et sa composition se représente en millièmes, ainsi qu'il suit :

Or................	645,1ms
Argent............	354,9

La sphère formée avec cet alliage ayant été analysée, tant en divers points de sa superficie que dans ses parties centrale et intermédiaires, fournit tous titres concordants, ainsi qu'il suit (1) :

Parties superficielles..........	Haut...........		645,00ms
	Bas............		645,25
	Parties latérales..		645,00
			645,25
Partie centrale..................			645,25
Parties intérieures, excentriques.	Haut...........		645,00
	Bas............		645,00

L'alliage $Au^2 + Ag$ peut donc être considéré comme homogène; mais en résulte-t-il que l'affinité soit très-grande entre l'or et l'argent? On en jugera par ce que je vais rapporter relativement à un accident qui s'est produit à l'occasion de la préparation de cet alliage.

Ainsi qu'il est d'usage lorsqu'on allie des métaux, j'avais fondu, pour obtenir l'alliage $Au^2 + Ag$, le métal le plus réfractaire, l'or pur le premier; son poids était de 709gr,6: l'or étant fondu, j'y ajoutai l'argent qui devait le porter au titre de 645ms,1 que je voulais obtenir, c'est-à-dire 390gr,4 d'argent pur, puis je donnai un coup de feu pour liquéfier

(1) Je crois superflu de reproduire ici les dessins qui ont été donnés dans la première partie, et auxquels on pourrait recourir si les indications que je fournis dans ce nouveau travail paraissaient insuffisantes.

la masse entière que l'addition de l'argent avait solidifiée; ce résultat obtenu, j'introduisis une tige de terre dans le bain pour le brasser, mais le mouvement détermina aussitôt une vive effervescence, si brusque et si violente même, qu'une portion notable de la matière fondue se répandit dans le fourneau par-dessus les bords du creuset, quoiqu'ils s'élevassent de plusieurs centimètres au-dessus du niveau du bain métallique. Cet accident est facile à expliquer : on voit, en effet, que les deux métaux, bien que fondus, étant restés superposés dans l'ordre de leurs densités, conséquemment l'argent en dessus, ce métal a pu absorber de l'oxygène au contact de l'air, comme il le fait lorsqu'on le fond isolément, de sorte que, dans cette circonstance, le brassage étant venu provoquer la combinaison de l'or avec cet argent oxydé, il devait arriver qu'il laissât dégager l'oxygène qu'il ne pouvait plus retenir en s'unissant avec l'or; de là, l'effervescence, et de là aussi cette conséquence évidente, que deux corps liquéfiés qui peuvent ainsi rester superposés sans se combiner, ne doivent posséder qu'une faible affinité réciproque. Il résulte encore clairement du même fait, qu'en pareille circonstance, l'argent a plus d'affinité pour l'or que pour l'oxygène.

Pour répéter, dans un cours de chimie, cette expérience très-curieuse, et intéressante au point de vue du jeu des affinités, le mieux serait sans doute d'opérer dans les conditions qui ont ainsi été réalisées accidentellement.

Le deuxième alliage (Au + Ag) contient sur 1000 parties :

Or.	480^{ms}
Argent.	520

Malgré la forte proportion d'or qu'il renferme, cet alliage a une couleur blanche à peine jaunâtre approchant de celle de l'alliage d'argent à 900 millièmes : laminé à l'épaisseur ordinaire des essais d'or (environ $0^{millim},376$), et traité par l'acide nitrique de même que ces essais, il retenait encore

"17 millièmes d'argent; le cornet devait donc être formé un alliage ainsi composé :

Or.................	689ms
Argent.............	311

aussi présentait-il après le recuit une couleur verte.

La sphère, analysée comme la précédente, donna les titres suivants :

			Or.
			ms
Parties superficielles..........	Haut...........		480,25
	Bas............		480,75
	Parties latérales...		480,50
			480,25
Partie centrale................................			480,00
Parties intérieures, excentriques.	Haut...........		480,25
	Bas............		480,25

L'alliage Au + Ag est donc homogène.

Le troisième alliage ($Au + Ag^2$) possède la couleur blanche pure de l'argent fin, bien qu'il renferme près du tiers de son poids d'or, puisque sa composition s'exprime ainsi en millièmes :

Or...............	312ms,5
Argent...........	687ms,5

Laminé à l'épaisseur des essais d'or, et traité comme eux, par l'acide nitrique, cet alliage lui abandonne tout l'argent qu'il renferme.

La sphère $Au + Ag^2$ a fourni les résultats suivants :

			Or.
Parties superficielles..........	Haut...........		312,5
	Bas............		313,00
	Parties latérales...		312,25
			312,25
Partie centrale................................			312,25
Parties intérieures, excentriques.	Haut...........		312,25
	Bas............		312,25

Il y a donc homogénéité dans l'alliage $Au + Ag^2$ comme dans les premiers.

Ces résultats paraissent infirmer ce que Lewis et Hatchett ont avancé relativement aux alliages de l'or avec l'argent sous le point de vue qui nous occupe, et confirmer les prévisions que l'isomorphisme de ces deux métaux avait suggérées aux chimistes modernes; aussi ai-je cru pouvoir m'arrêter dans l'étude de ces alliages en la terminant, toutefois, par l'examen de la combinaison $Au + Ag^{10}$, qui est ainsi représentée sur 1000 parties :

Or................	83^{ms},4
Argent.............	916,6

L'alliage $Au + Ag^{10}$ se rapporte à ceux que l'on connaît, dans le commerce des matières d'or et d'argent, sous le nom de *doré, d'argent tenant or*, et dans lesquels l'argent domine toujours beaucoup; de sorte que, sous le rapport de l'industrie des métaux précieux, j'ai pensé qu'il serait convenable de ne pas omettre d'examiner au moins un alliage rentrant dans cette catégorie.

Le composé $Au + Ag^{10}$, essayé comme les précédents alliages d'or et d'argent, a fourni exactement les mêmes titres dans ses différentes parties superficielles et intérieures.

Il résulte donc de l'ensemble de ces expériences, que les alliages d'or et d'argent, coulés sous la forme sphérique, peuvent être considérés, pourvu qu'ils aient été convenablement brassés en bain, comme parfaitement homogènes.

Étude des alliages formés d'or et de cuivre.

Hatchett paraît être le seul chimiste, jusqu'à présent, qui se soit occupé de l'examen des alliages d'or et de cuivre sous le point de vue de l'homogénéité. On lui doit trois expériences qu'il a faites d'une manière incidente sur ces alliages; la première prouverait, quant à leur homogénéité,

ou pour mieux dire relativement à celle des seuls alliages qu'il ait analysés (l'alliage à 956^{ms},4 pour la première expérience, et l'alliage à 913^{ms},4 pour les deux dernières) pour la négative, et les deux autres pour l'affirmative : toutefois, il est à remarquer que, dans le cours de son travail, il revient à plusieurs reprises sur l'*inégale distribution* de l'alliage dans les combinaisons de l'or avec les différents métaux, entre autres le cuivre; mais on comprend que le résultat de ses propres expériences sur cette matière, trop peu nombreuses et même contradictoires, devait le laisser dans le doute sur cette question, dont il ne s'était d'ailleurs occupé, je le répète, qu'incidemment.

Les expériences que j'ai faites sur les composés d'or et de cuivre concernent les alliages suivants :

		ms
1er alliage, $Au^4 + Cu$ = sur 1000 parties.	Or.	925,0
	Cuivre. . .	75,0
2e alliage, $Au^3 + Cu$ = sur 1000 parties.	Or.	903,0
	Cuivre. .	97,0
3e alliage, $Au^2 + Cu$ = sur 1000 parties.	Or.	861,2
	Cuivre . . .	138,8
4e alliage, $Au + Cu$ = sur 1000 parties.	Or.	756,0
	Cuivre. . .	244,0
5e alliage, $Au + Cu^2$ = sur 1000 parties.	Or.	608,0
	Cuivre. . .	392,0
6e alliage, $Au + Cu^{10}$ = sur 1000 parties.	Or.	236,8
	Cuivre. . .	763,2

On ne soupçonnerait pas la présence de l'or dans le dernier alliage, il est d'un rouge de cuivre rosette; les propriétés physiques des autres n'ont rien de remarquable.

Tous ces alliages, parmi lesquels je ferai remarquer que le deuxième, ($Au^3 + Cu$ = 903^{ms} d'or), et le quatrième, ($Au + Cu$ = 756^{ms} d'or), se rapprochent singulièrement, par leur composition, des titres des alliages d'or employés en France pour former les monnaies et les bijoux d'or, tous ces alliages, dis-je, ayant été reconnus homogènes par les

essais qui en ont été faits tant à leur superficie qu'intérieurement, ce serait, je pense, étendre inutilement ce Mémoire que d'en rapporter ici les résultats numériques; mais je dois faire observer que, pour obtenir les alliages d'or et de cuivre, il est indispensable de se mettre en garde contre deux circonstances qu'il est assez difficile d'éviter complétement, surtout dans les plus cuivreux, je veux parler de l'oxydation, d'une part, et, de l'autre, malgré l'affinité très-marquée que l'on suppose généralement entre l'or et le cuivre, de la difficulté d'allier ensemble ces deux métaux. En effet, les quatre premières combinaisons ont été obtenues assez facilement; mais, pour les dernières, il m'a fallu les refondre et les brasser plusieurs fois pour arriver à des résultats qui présentassent un accord satisfaisant en analysant les sphères dans leurs différentes parties; c'est, du reste, là un fait qui n'avait point échappé à l'attention de Hatchett. Quant à l'oxydation, elle me paraît avoir une influence considérable, dont l'effet consiste dans l'impossibilité presque absolue d'obtenir dans une masse d'or, même légèrement oxydée, un titre uniforme sur la périphérie des sphères, tellement qu'alors on peut trouver des différences de plusieurs millièmes entre des parties diamétralement opposées d'une même zone. J'ai remarqué que, pendant la solidification de l'alliage d'or et de cuivre oxydé, les parties les plus altérées sont expulsées des parties centrales vers la superficie; mais cette élimination est très-capricieuse, parce qu'elle se trouve soumise à des influences bien difficiles à maîtriser. J'ajouterai qu'il m'a paru que l'or mis en fusion avec le cuivre, garantit moins qu'on ne serait disposé à le penser ce métal contre l'oxydation.

Comme il résulte de ces recherches sur les alliages d'or et d'argent, et d'or et de cuivre, que ces différents alliages sont homogènes, on est conduit naturellement à se demander si l'isomorphisme, qui est la cause par laquelle on peut expliquer l'homogénéité des premiers, ne pourrait pas être invoqué également à l'égard des alliages d'or et de cuivre,

et si des observations plus approfondies ne nous apprendraient pas que, comme l'or et l'argent, l'or et le cuivre sont isomorphes? Mais pour qu'il en soit ainsi, il faudrait que l'argent fût isomorphe avec le cuivre, comme il l'est avec l'or, et c'est ce qu'il est difficile d'admettre quand on se rappelle l'hétérogénéité bien constatée de la plupart des alliages d'argent et de cuivre.

Étude des alliages formés d'argent et de plomb.

Dans les travaux industriels, l'argent et le plomb forment très-fréquemment des alliages en des proportions extrêmement variées, par suite de diverses opérations métallurgiques, et bien qu'il paraisse que l'on s'accorde assez généralement à considérer ces alliages comme peu homogènes, et que l'on connaisse leur tendance à se *liquater,* j'ai cru qu'il pouvait y avoir encore de l'intérêt à les étudier selon la méthode à laquelle j'avais eu recours pour l'examen des alliages précédents; dans ce but, j'ai exploré de la même manière douze sphères formées des alliages $Ag^{10} + Pb$; $Ag^{6} + Pb$; $Ag^{5} + Pb$; $Ag^{2} + Pb$; $Ag + Pb$; $Ag + Pb^{2}$; $Ag + Pb^{3}$; $Ag + Pb^{4}$; $Ag + Pb^{10}$; $Ag + Pb^{15}$; $Ag + Pb^{20}$; $Ag + Pb^{100}$. Voici les résultats obtenus :

Alliage $Ag^{10} + Pb$, sur 1000 parties { Argent..... $912^{ms},5$; Plomb..... $87^{ms},5$

Assez blanc, à cassure grise, assez peu malléable; il se contracte fortement en se solidifiant.

Cet alliage a donné les titres suivants :

			ms
Goutte			914,00
Parties superficielles	Haut		912,50
	Bas		908,00
	Parties latérales		912,00
			910,50
Partie centrale			915,25
Parties intérieures, excentriques	Haut		910,50
	Bas		912,00

Alliage $Ag^6 + Pb$, sur 1000 parties	Argent	$862^{ms},0$
	Plomb	$138^{ms},0$

Cet alliage est d'un blanc grisâtre, sa couleur ressemble singulièrement à celle du platine, même dans la cassure qui est à grains fins; il se contracte fortement en se solidifiant, et s'altère rapidement dans l'air humide.

Essai de la goutte			$863^{ms},00$
Parties superficielles	Haut		856,50
	Bas		856,50
	Parties latérales		851,50
			852,00
Partie centrale			866,00
Parties intérieures, excentriques	Haut		855,00
	Bas		857,00

Alliage $Ag^5 + Pb$, sur 1000 parties	Argent.....	$839^{ms},1$
	Plomb	$160^{ms},9$

Blanc grisâtre, cassure grise, se contracte fortement en se solidifiant. Lorsqu'on le chauffe à une température suffisamment élevée, au contact de l'air, il acquiert une très-belle couleur bleu-violacée qui n'est point celle que présente le plomb pur dans la même circonstance. A une température très-voisine de celle à laquelle il entre en fusion, cet alliage éprouve un gonflement très-considérable, et, en augmentant de volume, il produit une masse spongieuse dont la forme rappelle celle du chou-fleur. Il n'est point d'essayeur qui, en passant des essais d'argent à la coupelle, n'ait été témoin d'un phénomène auquel donne lieu un refroidissement subit de la moufle, s'il se produit au moment où les essais approchent de leur terme; de sphéroïdale qu'elle était, la surface du bain devient tout à coup horizontale, puis aussitôt après, l'alliage se soulève et ne présente plus qu'une masse spongieuse analogue à celle formée par l'alliage que nous étendions lorsqu'on le chauffe vers

son point de fusion. Berzelius a parlé de ce phénomène dans son *Traité de Chimie;* je rapporterai ce qu'il en a dit (tome III, p. 154 de l'édition française, publiée en 1833) :

« En extrayant l'argent de la galène qui se trouve dans » la mine de cuivre de Fahlun, il est arrivé quelquefois » que l'argent se figeait vers la fin de l'opération et pro- » duisait une excroissance dont la forme se rapprochait de » celle du chou-fleur, et qu'on était obligé de coupeller » avec une nouvelle quantité de plomb ; on a remarqué » que, dans ce cas, il pénétrait aussi de l'argent dans la » coupelle. Ayant examiné un échantillon d'argent ainsi » figé, j'ai trouvé qu'il contenait du bismuth. »

J'ai fait quelques expériences dans le but de chercher à expliquer la production de ce singulier phénomène, et en considérant que l'analyse du produit pourrait me mettre sur la voie, j'ai cru devoir d'abord m'occuper d'examiner sa composition ; je l'ai fait sur plusieurs échantillons obtenus en reproduisant à dessein et sur une échelle suffisante l'accident qui détermine sa formation.

La composition centésimale de cette matière, d'après mes analyses, qui faites sur les divers produits ont donné sensiblement les mêmes résultats, est la suivante :

Argent.................	83,13
Protoxyde de plomb.......	13,50
Plomb métallique.........	2,30
Perte..................	1,07
	100,00

Voici maintenant le détail de mes expériences :

1°. Si l'on introduit dans un bain d'argent pur dont la surface commence à se solidifier, une certaine quantité de plomb sous forme solide, ce métal s'y combine immédiatement, la surface du bain devient aussitôt horizontale, mate et ridée, puis l'excroissance en forme de chou-fleur se produit, avec développement de chaleur et de lumière.

Cette matière exige ensuite, pour entrer en fusion, une température plus élevée que ne le comporterait la composition de l'alliage représenté par les deux éléments métalliques dont elle est formée, ce qui s'explique aisément par la différence de fusibilité qui existe entre le plomb et la litharge; de plus, si l'on approche une allumette en ignition de la matière au moment où le phénomène se produit, elle ne s'enflamme point, ce qui arrive au contraire pendant le rochage de l'argent : la cause de ce phénomène n'est donc point due, comme celle du rochage, à un dégagement d'oxygène ; c'est, du reste, ce que prouvent encore surabondamment le développement de chaleur et de lumière qui l'accompagne et la présence du plomb métallique dans le produit.

2°. Au lieu d'opérer ainsi, si l'on fond dans un creuset, au contact de l'air, une certaine quantité d'argent, pendant un espace de temps suffisant pour lui permettre d'absorber dans ces conditions le plus possible d'oxygène, puis, si l'on coule sur le bain de l'oxyde de plomb en fusion, de manière à l'en recouvrir entièrement et qu'on laisse refroidir, le même phénomène n'aura pas lieu, l'argent restera séparé de la litharge, et l'on remarquera seulement que l'oxygène, en se dégageunt, soulèvera l'oxyde fondu en légères paillettes micacées. J'ajouterai, en passant, que dans cette condition l'argent ne roche point, probablement parce que la litharge qui le recouvre ménage son refroidissement; je dirai aussi que, dans cette circonstance, il ne se forme pas de minium.

Les faits rapportés plus haut paraissent indiquer, comme cause du phénomène, l'absorption de l'oxygène, sous certaines conditions, par le plomb faisant partie de l'alliage; mais pourquoi ne se produit-il point avec un alliage quelconque d'argent et de plomb soumis aux mêmes influences? C'est, si je ne me trompe, par cette raison que dans le composé particulier où les deux métaux se trouvent réunis dans

le rapport de Ag^5 à Pb ou environ, le plomb existe dans un état de division favorable à la production du phénomène, avec cette circonstance encore, que la température à laquelle il s'accomplit est insuffisante pour que l'oxyde de plomb formé puisse entrer en fusion.

La particularité dont je viens de parler, et qui est propre, je le répète, à l'alliage $Ag^5 + Pb$, mais surtout la composition constante que présentent les produits que j'ai analysés, m'avait fait espérer que l'alliage $Ag^5 + Pb$, dont la teneur en argent se confond à très-peu près avec celle de ce produit révivifié, pourrait être homogène, mais il n'en est rien, comme on va le voir; une sphère formée de cet alliage a, en effet, donné pour résultats :

			ms
Goutte			840,5
Parties superficielles	Haut		835,5
	Bas		841,0
	Parties latérales		837,5
			838,5
Partie centrale			859,0
Parties intérieures, excentriques.	Haut		841,0
	Bas		842,0

Alliage $Ag^2 + Pb$, sur 1000 parties { Argent... $675^{ms},9$; Plomb... $324^{ms},1$ }

Cet alliage est assez ductile, on peut l'aplatir et le laminer, mais il conserve alors assez peu de ténacité; sa couleur est le gris-bleuâtre; les vapeurs hydrosulfurées et l'air humide l'altèrent en peu de temps. Il fond à une température approchant du rouge cerise.

Voici les titres obtenus sur la sphère formée de cet alliage :

			ms
Goutte			676,5
Parties superficielles	Haut		672,5
	Bas		670,5
	Parties latérales		677,5
			678,0
			679,0
			679,0
Partie centrale			720,0
Parties intérieures, excentriques	Haut		711,0
	Bas		673,5
	Sur la même ligne horizontale que le centre		674,0
			676,0
Milieu et centre du jet			676,0

Alliage Ag + Pb, sur 1000 parties { Argent.... $510^{ms},5$; Plomb.... $489^{ms},5$

		ms
Goutte		516,6
Parties superficielles	Haut	512,5
	Bas	513,5
	Parties latérales	520,0
		518,0
		512,0
		511,0
Partie centrale		577,5
Parties intérieures, excentriques	Haut	535,0
	Bas	512,5
		512,0
Milieu et centre du jet		511,5

Alliage $Ag + Pb^2$, sur 1000 parties { Argent. . . $342^{ms},8$; Plomb. . . . . $657^{ms},2$

Goutte		$347^{ms},5$
Parties superficielles	Haut	340,5
	Bas	340,0
	Parties latérales	344,0
		351,0
		347,0
		349,5
Partie centrale		349,0
Parties intérieures, excentriques	Haut	347,0
	Bas	344,5
Milieu et centre du jet		344,0

Alliage $Ag + Pb^3$, sur 1000 parties { Argent. . . . $258^{ms},0$; Plomb. . . . $742^{ms},0$

Goutte		$262^{ms},0$
Parties superficielles	Haut	255,5
	Bas	268,0
	Parties latérales	259,0
		257,0
		256,5
Partie centrale		267,0
Parties intérieures, excentriques	Haut	263,5
	Bas	262,5
Milieu et centre du jet		256,0

Alliage $Ag + Pb^4$, sur 1000 parties { Argent. . . . $206^{ms},8$; Plomb . . . $793^{ms},2$

Goutte		$206^{ms},0$
Parties superficielles	Haut	202,0
	Bas	201,5
	Parties latérales	204,5
		203,5
		203,5
		205,0

Partie centrale			207ms,0
Parties extérieures, excentriques.	Haut		208,0
	Bas		206,0
Milieu et centre du jet			205,5

N'espérant plus alors pouvoir obtenir un alliage atomique homogène d'argent et de plomb, j'aurais borné là mon travail sur les alliages de cette nature; mais, en y réfléchissant, j'ai pensé qu'il pourrait être utile d'aller plus loin et d'étudier sous le même rapport des alliages encore moins riches en argent; le plus souvent, en effet, l'essai des produits métallurgiques ou docimasiques de plomb argentifère ne doit porter que sur des produits qui ne renferment point, à beaucoup près, d'aussi fortes proportions d'argent que celles qui existent dans les alliages que nous venons d'examiner; et pour en citer un cas, dans l'essai des cendres d'orfévre par exemple, on obtient des culots de plomb argentifère souvent assez lourds, et dont quelques personnes, les supposant homogènes apparemment, se contentent de ne coupeller qu'une partie, pour conclure du rendement qu'elles obtiennent, la teneur de la totalité. Leur supposition est-elle fondée? C'est à l'expérience à répondre; il y avait donc un véritable intérêt à étendre davantage ce travail, et c'est ce que je fis en examinant encore les alliages $Ag + Pb^{15}$; $Ag + Pb^{20}$; $Ag + Pb^{100}$.

Alliage $Ag + Pb^{15}$, sur 1000 parties { Argent... $65^{ms},0$; Plomb... $935^{ms},0$

Goutte			67ms,25
Parties superficielles	Haut		63,25
	Bas		66,50
	Parties latérales		66,25
			66,50
			66,75
			67,00

Partie centrale		ms 73,5
Parties intérieures, excentriques.	Haut	68,00
	Bas	68,25

Cet alliage a, de plus, été l'objet de deux expériences, dont l'une va être rapportée; je mentionnerai l'autre à l'occasion de l'examen du composé $Ag + Pb^{100}$.

Ayant fondu et bien brassé environ 200 grammes de l'alliage $Ag + Pb^{18}$ et les ayant aussitôt coulés dans un tube de verre réfractaire, en U, dans lequel je maintins l'alliage en fusion sans agitation pendant une heure et l'y laissai refroidir tranquillement, je trouvai ce résultat curieux, que l'alliage se trouva *liquaté* ainsi qu'il suit :

Titres des essais faits sur la matière refroidie, extraite à différentes hauteurs de la partie supérieure de l'une des branches du tube en U, en faisant abstraction de l'extrémité supérieure qui se trouvait un peu oxydée	101,50
	77,50
	78,00
Essais pris de la même manière, dans l'autre branche.	68,50
	84,00
	63,00
Essais prélevés dans la partie correspondant au milieu de la courbure du tube en U	26,50
	26,50

Alliage $Ag + Pb^{20}$, sur 1000 parties	Argent	$49^{ms},4$
	Plomb	$50^{ms},6$

Goutte		ms 46,00
Parties superficielles	Haut	46,00
	Bas	46,00
	Parties latérales	44,00
		44,25
		45,00
		45,00
Partie centrale		46,50
Parties intérieures, excentriques	Haut	45,75
	Bas	46,50

Alliage $Ag + Pb^{100}$, sur 1000 parties { Argent. $10^{ms},3$; Plomb. $989^{ms},7$ } (1)

			ms
Goutte			9,75
Parties superficielles	Haut		10,00
	Bas		10,00
	Parties latérales		10,00
			9,75
			10,00
			10,00
Partie centrale			9,75
Parties intérieures, excentriques	Haut		9,75
	Bas		9,75

L'alliage $Ag + Pb^{100}$ peut donc être considéré, sinon comme parfaitement homogène, du moins comme ne donnant point de différences notables dans les essais; son titre paraît aussi pouvoir être établi d'après le rendement d'un point quelconque de la masse, ce que ne permettraient pas, comme nous l'avons vu, les divers alliages précédents; on peut donc dire que les plombs argentifères peuvent être analysés comme nous venons de l'indiquer, à partir d'une teneur d'environ 10 millièmes, mais à peine au delà. Pour plus de certitude cependant, j'ai répété sur l'alliage $Ag + Pb^{100}$ l'expérience de liquation que j'avais faite sur l'alliage $Ag + Pb^{15}$, pour m'assurer si, dans les mêmes circonstances, il était susceptible d'éprouver les mêmes effets; j'ai même réitéré l'épreuve, en opérant *sous l'influence d'une pile de Bunsen,* dont chaque pôle, terminé par un fil de cuivre pur, plongeait dans le bain de plomb argentifère en fusion par les branches du tube en U, et s'arrêtait à une distance de quelques centimètres du pôle opposé,

(1) Les derniers alliages n'offrent rien de saillant dans leurs propriétés extérieures; les quatre derniers surtout pourraient être facilement confondus, sous le rapport de leurs caractères physiques, avec le plomb pur.

mais je n'ai pu y déterminer aucun effet de liquation. J'ajouterai ici qu'ayant tenté de *liquater* l'alliage $Ag + Pb^{15}$ sous l'influence de la pile, j'ai retrouvé sensiblement les résultats que j'avais obtenus sans avoir recours à cette influence.

Je terminerai cette seconde partie de mon travail par un tableau présentant les plus grandes différences de titre observées pour chaque alliage d'argent et de plomb que j'ai soumis à l'expérience :

Formules.	Titres.	Différences.
	ms	ms
$Ag^{10} + Pb$	912,5	7,5
$Ag^{6} + Pb$	862,0	14,5
$Ag^{5} + Pb$	839,1	23,5
$Ag^{2} + Pb$	675,9	49,5
$Ag + Pb$	510,5	66,5
$Ag + Pb^{2}$	342,8	11,0
$Ag + Pb^{3}$	258,0	13,0
$Ag + Pb^{4}$	206,8	6,5
$Ag + Pb^{10}$	94,4	19,5
$Ag + Pb^{15}$	65,0	7,5
$Ag + Pb^{20}$	49,4	2,5
$Ag + Pb^{100}$	10,3	0,25

Il est presque inutile de faire remarquer que ces différences n'ont rien d'absolu ; elles dépendent des circonstances qui ont présidé à l'expérience ; c'est ainsi, par exemple, comme je l'ai rapporté plus haut, qu'en abandonnant l'alliage $Ag + Pb^{15}$ à un refroidissement très-lent, le maximum des différences a été de 75 millièmes, tandis qu'il ne s'élève ici qu'à $7^{ms},5$; mais il ne faut point perdre de vue que, dans ce dernier cas, la différence se rapporte à la coulée de l'alliage dans un moule en fonte de fer, et conséquemment soumis à un refroidissement rapide ; il est donc indispensable, quand on parle des phénomènes de liquation, de préciser les circonstances dans lesquelles ils se sont pro-

duits, puisqu'elles peuvent avoir une si grande influence sur les résultats, et il suit de ces considérations que les divers alliages compris dans ce tableau ayant été solidifiés, tous dans des conditions pareilles, on peut admettre que les différences qui les concernent sont parfaitement comparables entre elles.

Je continuerai ce Mémoire sur les alliages, en examinant, toujours sous le même point de vue, principalement ceux qui sont employés dans les arts et de l'usage le plus important, comme le bronze, l'alliage des caractères d'imprimerie, le laiton, etc. On comprendra sans peine l'extrême intérêt qu'il pourrait y avoir dans la découverte d'alliages homogènes de cette nature.

RECHERCHES SUR LA CONGÉLATION ET L'ÉBULLITION DES HYDRATES DE L'ACIDE SULFURIQUE;

Par M. C. MARIGNAC.

L'acide sulfurique fumant que l'on trouve dans le commerce ne renferme souvent qu'une assez faible proportion d'acide anhydre. Je pensai que je parviendrais peut-être à en extraire un acide beaucoup plus riche, en le soumettant à une température assez basse. En effet, on indique, dans tous les Traités de chimie, l'existence d'un hydrate à $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau qui cristallise au-dessus de 0 degré, tandis que l'acide monohydraté est considéré comme beaucoup plus difficile à congeler. Ayant soumis à cette épreuve un acide sulfurique fumant qui n'émettait à l'air que très-peu de fumée, ju fus surpris de le voir se congeler presque entièrement à une température voisine de 0 degré, et les cristaux se conserver à plusieurs degrés au-dessus de cette température. Ce fait me paraissant contredire des données

généralement admises, j'ai voulu l'examiner de près, et j'ai été conduit par là à rectifier plusieurs notions inexactes qui se sont perpétuées dans tous les Traités de chimie sur la foi d'expériences probablement assez anciennes.

Ayant dû faire, pour ces recherches, un grand nombre d'analyses d'acide sulfurique, pour m'assurer à chaque fois de son degré d'hydratation, j'ai dû employer pour cela une méthode un peu expéditive et qui permet cependant une assez grande exactitude. C'est la méthode acidimétrique, reposant sur la neutralisation de l'acide par le carbonate de soude. Je préparais celui-ci en fondant du bicarbonate de soude, j'en pesais une quantité à peu près équivalente à celle de l'acide que je voulais analyser, je le dissolvais dans l'eau, j'y ajoutais l'acide après l'avoir étendu d'eau, puis je colorais la liqueur avec la teinture du tournesol. Enfin, je déterminais combien il fallait ajouter de carbonate de soude, ou en retrancher pour obtenir la neutralisation exacte, au moyen de deux liqueurs titrées, l'une contenant 1 gramme de carbonate de soude dans 50 centimètres cubes, l'autre préparée avec un acide sulfurique étendu de manière à ce que le même volume neutralisât exactement 1 gramme de carbonate de soude. On détermine ainsi, par l'expérience, l'équivalent de l'acide que l'on veut analyser; j'ai adopté dans ces calculs, pour l'équivalent de la soude, le nombre 389, et, par suite, pour celui du carbonate de soude, 664. Ayant l'équivalent de l'acide sulfurique, il suffit d'en retrancher 500, poids de 1 équivalent d'acide anhydre; la différence exprime la quantité d'eau combinée avec lui, et l'on voit ainsi immédiatement le nombre d'équivalents d'eau auquel elle correspond. Il serait inutile de rapporter tout au long les détails d'analyses aussi simples, je me bornerai donc, pour chaque acide, à indiquer le poids trouvé pour son équivalent, et je l'appellerai, pour abréger, le titre de cet acide. J'ajouterai seulement que j'ai contrôlé deux fois cette méthode d'analyse au moyen de la précipitation par

le chlorure de barium, et que ce procédé, infiniment plus long, m'a conduit exactement aux mêmes résultats. Je passe maintenant à l'exposition de mes expériences. Elles ont eu lieu pendant une série de jours froids, la température extérieure ne dépassant pas 0 degré pendant le jour, et s'abaissant de nuit, en général, vers — 4 à — 6 degrés. Je n'ai pas eu recours, en général, à des mélanges frigorifiques, sauf pour un ou deux essais que j'indiquerai spécialement.

Mes premiers essais ont porté sur l'acide sulfurique fumant. Son titre était de 610,5, par conséquent il était arrivé, à peu de chose près, à renfermer 1 équivalent d'eau (112,5) pour 1 équivalent d'acide sulfurique (500). Soumis au froid pendant la nuit, il se prit en une masse cristalline imprégnée d'une petite quantité d'acide demeuré liquide. En renvensant le flacon sur un entonnoir, je fis écouler l'eau mère, et je laissais les cristaux s'égoutter pendant quelques heures. Pour les purifier de plus en plus, ils ont été, à plusieurs reprises, refondus, soumis à la congélation et égouttés à des températures de plus en plus élevées. D'un autre côté, la partie liquide a été de nouveau soumise au froid, qui y a déterminé encore la formation de quelques cristaux.

L'acide primitif a été séparé ainsi en une partie non cristallisable dont le titre a été trouvé, dans deux essais, 602 et 599,7, et en une partie cristallisée qui, après toutes ces purifications, ne fondait plus qu'à 10°,4, et dont le titre, déterminé à plusieurs reprises, a été de 612,4, 611,6, 613,0, 614,1; moyenne, 612,8.

Il résulte de là que, par l'exposition au froid d'un acide sulfurique fumant, très-peu riche, l'acide anhydre se concentre dans la partie qui demeure liquide, tandis que les cristaux présentent exactement la composition de l'acide monohydraté.

Les indications relatives à la température à laquelle se congèle l'acide sulfurique monohydraté sont extrêmement

disparates. La plupart des Traités de chimie ont admis le chiffre de — 34 degrés. Cependant la fausseté de ce nombre a été établie par M. Jacquelain, dans un Mémoire (1) où il rapporte des expériences nombreuses et qui paraissent avoir été faites avec soin sur ce sujet; il a trouvé que cet acide se congèle exactement à 0 degré. Il restait donc à découvrir la cause de cette différence de 10°,4 entre le point de congélation observé par M. Jacquelain, et celui des cristaux que j'avais extrait de l'acide fumant. Je crus d'abord qu'il y avait peut-être une différence, due à un fait d'isomérie entre des acides préparés par des méthodes très-différentes; mais j'ai reconnu que l'erreur tenait à une autre cause.

J'ai pris d'abord l'acide sulfurique ordinaire du commerce qui, on le sait, n'est jamais au maximum de concentration. Il a été exposé une nuit au froid sans donner lieu à aucune cristallisation. Je l'ai concentré par une ébullition prolongée, puis je l'ai porté dans un mélange réfrigérant de neige et de sel: il s'est bientôt pris presque en masse; un thermomètre plongé dans le flacon pendant la congélation a marqué $-\frac{1}{2}$ degré, ce qui s'accorde bien avec l'observation de M. Jacquelain. Mais la cristallisation avait eu lieu trop rapidement pour qu'on pût séparer les cristaux de l'acide demeuré liquide. Heureusement, la nuit suivante ayant été assez froide, cet acide, que j'avais laissé fondre, a cristallisé peu à peu en grands cristaux prismatiques entrecroisés, qui remplissaient tout le flacon; mais en le renversant sur un entonnoir, ils ont laissé couler une très-grande quantité d'acide demeuré liquide, et qui, à la même température, n'a plus fourni de cristaux. Les cristaux séparés de la partie liquide ne se sont fondus qu'à + 5 à + 6 degrés. Soumis à de nouvelles cristallisations, et égouttés à des températures de plus en plus élevées, ils ont atteint le point de

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXX, page 343.

fusion de 10°,3, qui se confond sensiblement avec celui des cristaux extraits de l'acide fumant.

Le titre de l'acide cristallisé était de 614, celui de la partie demeurée liquide de 630,8.

Il résulte de là que l'acide sulfurique concentré par une ébullition prolongée n'est pas, comme on l'admet généralement, de l'acide monohydraté. Il renferme un peu d'eau en excès, et ne constitue pas un hydrate défini, puisqu'il se sépare en deux parties par la cristallisation. C'est la présence d'un acide plus étendu, et non congelable, qui a fait descendre à 0 degré le point de congélation de cet acide dans les expériences de M. Jacquelain.

Ce fait est tellement contraire à une opinion qui paraît admise par tous les chimistes, que j'ai dû m'en assurer par de nombreux essais. Mes analyses ne permettent aucun doute. J'ai trouvé, en effet, les titres suivants :

Acide sulfurique ordinaire, concentré par l'ébullition jusqu'à réduction à moitié de son volume, 623,2.

Acide sulfurique fumant, privé, par une ébullition prolongée, de tout excès d'acide anhydre, et réduit à moins du quart de son volume, 625,9.

Acide sulfurique pur (distillé), concentré par 6 heures d'ébullition, 621,6.

L'acide précédent, maintenu pendant huit heures à une température assez élevée pour en distiller à peu près le tiers, sans qu'il y ait cependant jamais eu ébullition : 622,6 (1).

Les substances étrangères qui peuvent se trouver dans l'acide du commerce tendant à faire paraître la proportion d'eau trop élevée, les deux dernières expériences, faites sur

---

(1) Cette dernière expérience a été motivée par l'observation faite par quelques chimistes, et rapportée dans le *Traité de Chimie* de Gmelin, que l'acide sulfurique monohydraté (concentré par l'ébullition ?), soumis à une température élevée, mais qui n'atteint pas l'ébullition, dégage un acide plus hydraté et se transforme en acide fumant. On voit que je n'ai rien obtenu de semblable.

un acide pur, méritent plus de confiance. Ainsi on peut admettre que l'acide sulfurique, après une longue ébullition, contient, pour 1 équivalent d'acide anhydre, 122,1 d'eau, soit environ $1 \frac{1}{12}$ équivalent; et cela est vrai même lorsqu'on a soumis un acide fumant à la distillation.

Je dois faire remarquer cependant que cette observation n'est pas entièrement nouvelle; seulement les chimistes, qui ont eu l'occasion de la faire, paraissent avoir considéré ce fait comme accidentel. Gay-Lussac, dans son Mémoire sur l'alcalimétrie (1), dit que l'acide sulfurique distillé, le plus concentré qu'il ait pu obtenir, retient un peu au delà d'une proportion d'eau, mais que l'excès est très-petit; il ajoute qu'il le fera connaître plus tard, mais je n'ai pas vu qu'il l'ait fait. M. Bineau, dans un Mémoire sur la densité de l'acide sulfurique (2), remarque aussi qu'il lui a été impossible d'arriver par la concentration à un produit renfermant moins de 1 pour 100 d'eau en sus de la composition assignée par la théorie. Or, l'acide monohydraté devrait contenir 18,36 pour 100 d'eau, et un acide au titre de 622,1 en contient 19,62. Ainsi l'observation de M. Bineau s'accorde bien avec les miennes. Mais ce savant attribue cet excès d'eau à une absorption d'eau atmosphérique pendant le refroidissement de l'acide.

Peut-être serait-on disposé, en effet, à adopter cette explication. Mais les considérations précédentes conduisent à une conséquence qu'il est facile de vérifier par l'expérience, et qui lèvera tous les doutes : c'est la préparation de l'acide sulfurique anhydre au moyen de l'acide ordinaire.

En effet, de l'acide sulfurique ordinaire ayant été concentré par l'ébullition, puis soumis à la congélation, l'acide monohydraté, qui s'en est séparé par cristallisation, a été soumis à la distillation. Les premiers produits de cette dis-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXXIX, page 339.
(2) *Ibidem*, 3e série, tome XXIV, page 342.

tillation étaient bien de l'acide anhydre, qui s'est solidifié dans le récipient non refroidi, mais s'est redissous bientôt dans l'acide qui a passé plus tard en le transformant en un acide très-fumant.

Je ne pense pas cependant que l'on puisse trouver une application industrielle avantageuse à cette méthode de fabrication de l'acide anhydre ou de l'acide fumant. Il est vrai qu'elle n'exige que les frais de concentration et de distillation, mais elle n'est praticable que pendant des froids un peu vifs, et ne donne qu'un assez faible produit. Il est facile de calculer, en effet, d'après les données précédentes, quelle est la proportion d'acide anhydre que peut fournir l'acide concentré par l'ébullition.

Admettons 622,1 pour le titre de l'acide concentré par l'ébullition, et 630,8 (1) pour celui de l'acide liquide qui sera séparé par la congélation de l'acide monohydraté. Il est facile d'en conclure que 18,3 équivalents d'acide concentré au titre de 622,1 fourniront 8,7 équivalents d'acide monohydraté au titre de 612,5, et 9,6 équivalents d'acide affaibli au titre de 630,8. En effet,

8,7 éq. d'ac. monohydraté	= 5326,75	= (SO^3) 4350	+ (HO)	978,75
9,6 éq. d'acide affaibli	= 6055,68	= (SO^3) 4800	+ (HO)	1255,68
18,3 éq. d'ac. concentré	= 11384,43	9150		2234,43

En poids, 11384,43 d'acide concentré rendent 5328,75 d'acide monohydraté, soit 46,81 pour 100.

Lorsqu'ensuite on soumettra l'acide monohydraté à la distillation, il perdra de l'acide anhydre pour revenir au titre de 622,1. Or, l'acide monohydraté contient 500 d'acide anhydre pour 112,5 d'eau, ou 542,6 d'acide anhydre pour

(1) J'ai obtenu une fois 633,9 pour le titre de la partie non congelée, mais c'était après l'emploi d'un mélange de neige et de sel; d'ailleurs, dans ce cas, les cristaux demeurent imprégnés de cet acide affaibli, et se fondent en grande partie lorsqu'on cherche à les faire égoutter.

122,1 d'eau. Donc, 664,7 d'acide monohydraté perdront 42,6 d'acide anhydre, soit 6,41 pour 100.

Combinant ces deux résultats, on voit que 100 parties d'acide concentré par l'ébullition rendraient $\frac{46,81 \times 6,41}{100}$ ou 3 pour 100 d'acide anhydre. Encore ne faut-il voir là qu'une proportion maximum qu'on n'atteindrait pas tout à fait dans la pratique.

Voulant examiner les propriétés de l'acide sulfurique monohydraté, j'ai dû le préparer à l'état de pureté, et j'ai répété sa préparation avec de l'acide sulfurique purifié par distillation. J'ai opéré sur une quantité suffisante pour pouvoir le soumettre à un grand nombre de cristallisations successives, chaque fois à une température plus élevée, et en faisant écouler la partie demeurée liquide avant qu'elle eût cessé de donner des cristaux. L'acide ainsi purifié m'a donné, dans deux essais, les titres de 613,2 et 613,5. Il présente les propriétés suivantes :

Son point de fusion est à + 10°,5 centigrades; mais il jouit éminemment de la propriété de demeurer liquide bien au-dessous de cette température. Souvent je l'ai vu passer la nuit, au-dessous de 0 degré, sans se congeler. Dans ce cas, l'agitation seule ne détermine pas, en général, la cristallisation; mais si l'on y introduit quelques parcelles de cristaux du même acide extrait d'un autre flacon, aussitôt elle se produit et se propage rapidement dans toute la masse; le thermomètre remonte immédiatement à 10°,5. Aussi faut-il avoir soin, dans sa préparation, pour chacune des cristallisations successives qu'on veut opérer, d'arrêter sa fusion lorsqu'il reste encore quelques cristaux, dont la présence empêche le liquide de se refroidir, sans cristalliser, au-dessous de son point de congélation. La présence d'un petit excès d'acide anhydre paraît s'opposer à ce phénomène; la congélation se fait alors beaucoup plus facilement, bien que le point de fusion en soit réellement abaissé. Cependant,

un excès trop considérable d'acide anhydre s'oppose complétement à la congélation : ainsi, un acide au titre de 600 ne se congelait plus par une nuit froide, et un acide au titre de 580 n'a point donné de cristaux dans un mélange frigorifique à — 20 degrés, même après y avoir ajouté des cristaux d'acide monohydraté qui s'y sont, au contraire, dissous.

L'acide monohydraté ne fume pas à la température ordinaire, mais il suffit de le chauffer vers 30 ou 40 degrés, pour qu'il dégage quelques fumées. Si on le chauffe dans une cornue, on voit la production de vapeur s'accroître graduellement; l'ébullition paraît commencer vers 290 degrés, mais le thermomètre monte rapidement et ne devient stationnaire que vers 338 degrés, lorsqu'il cesse de se dégager de l'acide fumant.

J'ai trouvé pour la densité de cet acide, rapportée à celle de l'eau prise à la même température que l'acide :

A 0°	1,854
12............	1,842
24............	1,834

En la rapportant, au contraire, à la densité de l'eau prise toujours à 0 degré, on trouve :

A 0°...........	1,854
12............	1,842
24............	1,830

On voit que la densité diminue assez rapidement à mesure que la température s'élève, et qu'il n'y a pas de changement dans la loi de sa contraction lorsqu'il se refroidit au-dessous de son point de congélation, sans perdre sa liquidité. Au moment de sa solidification, il y a une diminution de volume très-notable.

J'ai fait aussi quelques essais sur la congélation d'autres hydrates de l'acide sulfurique.

De l'acide pur, étendu d'un peu d'eau, a donné par le froid de gros cristaux que j'ai séparés de l'eau mère et purifiés par une nouvelle cristallisation. Après cela, ils ont donné à l'analyse le titre 726,2. C'est donc, comme on le savait déjà, l'hydrate à 2 équivalents d'eau. J'ai trouvé son point de fusion à + 8°,5. M. Jacquelain avait trouvé 8 degrés.

Un acide fumant, très-riche en acide anhydre, obtenu en réunissant les premiers produits de la distillation de l'acide fumant du commerce, s'est pris, en grande partie, en une masse cristalline à la température ordinaire. J'ai fait écouler la portion demeurée liquide, et j'en ai déterminé le titre; il était de 537,4. Les cristaux égouttés fondaient à + 33 degrés. Je les ai laissés cristalliser très-lentement dans un lieu un peu chaud, et j'ai fait écouler l'acide resté liquide à + 30 degrés. Les cristaux ainsi purifiés n'ont plus fondu qu'à + 35 degrés, et m'ont donné à l'analyse le titre 553,8. Si l'on remarque qu'ils devaient encore retenir un peu de l'acide liquide plus chargé d'acide anhydre, on voit que cette composition est précisément celle d'un hydrate renfermant 2 équivalents d'acide anhydre pour 1 équivalent d'eau. Il est clair, d'ailleurs, que c'est un composé défini et non un mélange, puisque l'augmentation ou la diminution dans la proportion d'eau déterminent également un abaissement considérable du point de fusion.

L'existence de cet hydrate était admise, mais je ne sais s'il avait été réellement analysé. En tout cas, on ne connaissait pas son point de fusion.

Les indications relatives au point de fusion de l'acide sulfurique anhydre sont fort contradictoires. D'après M. Bussy, il fond vers 25 degrés, et ce nombre a été généralement adopté. Mais Gmelin rapporte, dans son *Traité de Chimie,* que, d'après Wach, il ne fond que vers 100 degrés. Surpris d'une aussi grande différence, j'ai tenté quelques essais sur ce sujet, et j'ai vu avec étonnement se repro-

duire dans mes expériences les mêmes variations. En poursuivant cette étude, je crois m'être assuré qu'elles doivent être attribuées à un phénomène de dimorphisme, et non à une différence dans la nature chimique ou dans le degré de pureté de l'acide. Voici quelques-unes des observations sur lesquelles je me fonde.

De l'acide sulfurique anhydre, enfermé dans un tube scellé à la lampe, et chauffé au bain-marie, commence à fondre à une température peu élevée, mais sa fusion n'est que partielle, et le demeure même à des températures bien plus élevées que celle à laquelle elle a commencé; je l'ai vue rarement devenir complète avant 80 ou 90 degrés. Après sa fusion complète, l'acide, refroidi à la température ordinaire, peut rester quelquefois assez longtemps liquide; porté dans de l'eau à 0 degré, il se solidifie très-rapidement. Si on le réchauffe immédiatement après, il fond plus facilement, et ne laisse qu'un faible résidu exigeant une température élevée pour se dissoudre dans le reste du liquide. Si on l'essaye, au contraire, un ou deux jours plus tard, la proportion de ce résidu peu fusible est bien plus considérable.

Lorsque cet acide a été fondu dans un tube, la couche liquide très-mince, adhérente aux parois supérieures du tube, cristallise immédiatement par le refroidissement, en aiguilles radiées excessivement déliées. Si l'on plonge le tube dans de l'eau tiède, immédiatement après la formation de ces aiguilles, on les voit fondre aussitôt. J'ai obtenu leur fusion dans de l'eau à 18 degrés. Au bout de vingt-quatre heures, j'ai vu ces mêmes aiguilles résister pendant plusieurs minutes dans de l'eau en pleine ébullition, et ne disparaître qu'en se volatilisant.

Une certaine quantité d'acide a été recueillie dans un tube coudé en U, que j'ai scellé à la lampe. L'acide étant tout entier dans l'une des branches, je l'ai portée dans un bain d'eau bouillante, l'autre branche étant maintenue à

+ 15 degrés. L'acide a subi immédiatement une fusion partielle : au bout de quelques minutes, la partie fondue avait entièrement passé par distillation dans la branche refroidie; l'autre contenait un résidu non fondu, semblable à du coton humide, qui ne se volatilisait plus que lentement. Le tout a été alors refroidi à 0 degré, puis j'ai coupé le tube au coude et analysé les deux portions. Elles m'ont donné toutes deux le même titre, correspondant exactement à celui de l'acide sulfurique anhydre.

Une autre portion d'acide, recueillie également dans un tube en U, a été traitée exactement de la même manière. Lorsque la partie fondue dans l'eau bouillante a été distillée, j'ai refroidi le tube, puis je l'ai étiré à la lampe par le milieu, de manière à isoler les deux portions d'acide sans qu'elles eussent le contact de l'air. Enfin je les ai chauffées au bain-marie. L'acide qui avait été distillé a fondu le premier, laissant cependant un résidu qui n'a disparu que vers 85 degrés. L'autre portion n'a commencé à fondre que lorsque l'eau a été près de l'ébullition, et sa fusion n'a été complète qu'après plusieurs minutes d'ébullition. Mais, à partir de ce moment, les deux acides se sont comportés exactement de la même manière. Qu'ils eussent été solidifiés lentement à la température ordinaire, ou brusquement à 0 degré, ils fondaient ensemble lorsque je les chauffais dans le même bain-marie, laissant sensiblement dans chaque cas la même proportion de résidu non fondu, qui ne se dissolvait qu'à une température plus ou moins élevée, mais la même pour tous les deux.

Je dois à l'obligeance de M. Ph. Plantamour d'avoir pu examiner aussi un échantillon d'acide anhydre qu'il avait préparé trois ans auparavant. Quelques fines aiguilles s'étaient sublimées dans le col du petit ballon scellé à la lampe qui le renfermait. En plongeant cette extrémité dans un bain d'eau bouillante, il n'y a eu aucune fusion, mais seulement volatilisation au bout de quelques minutes. Quant

à la masse contenue dans le ballon même, elle a commencé vers 55 degrés à montrer quelques indices de fusion ; mais une portion est demeurée sans fondre, même après que l'eau du bain a été pendant quelque temps chauffée à l'ébullition.

Il paraît bien résulter de là que l'acide sulfurique anhydre est susceptible de deux modifications isomériques : l'une fondant très-facilement, vers 18 degrés, produite soit par distillation, soit par une fusion à une température élevée, mais qui, une fois solidifiée, passe bientôt à l'autre état. L'autre provient de la métamorphose de la précédente, ne fond que vers 100 degrés, probablement même seulement parce qu'elle se volatilise et repasse ainsi à la première modification.

MÉMOIRE SUR LES ACIDES ANHYDRES;

PAR M. L. CHIOZZA.

Les recherches qui sont le sujet de ce Mémoire sont une suite de celles que M. Gerhardt vient de publier (1). Elles ont pour but d'apporter de nouvelles preuves en faveur de l'opinion émise par ce chimiste sur la constitution des acides monobasiques, et sur les rapports qui existent entre ceux-ci et les acides anhydres correspondants.

La question théorique à laquelle ces expériences se rapportent, ayant été développée d'une manière complète dans le travail cité, je crois inutile de revenir sur ce sujet. Je me borne à la description des faits.

Acide valérianique anhydre ou *valérate valérique*.

On le prépare en arrosant du valérate de potasse sec avec de l'oxychlorure de phosphore. La réaction s'établit immé-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVII, page 2

diatement entre les deux corps avec grande élévation de température; si l'on a pris les proportions indiquées par la théorie (6 équivalents de sel pour 1 équivalent d'oxychlorure), l'oxychlorure disparaît entièrement, et le mélange se transforme en une masse saline imprégnée d'une substance huileuse qui n'est autre que l'acide valérianique anhydre.

Pour l'obtenir pur, il suffit de le traiter d'abord par une solution très-étendue de carbonate de potasse, puis par de l'éther, et enfin d'évaporer au bain-marie la solution éthérée, après l'avoir agitée avec du chlorure de calcium. Il faut avoir soin que l'éther soit bien exempt d'alcool, qui transformerait une partie du produit en valérianate d'éthyle.

Si l'on fait la réaction dans une cornue, l'acide anhydre peut être extrait directement de la masse saline par la distillation, mais dans ce cas il faut employer un léger excès d'oxychlorure. Car, si le résidu renfermait du valérianate de potasse non attaqué, les produits de la décomposition de ce sel par la chaleur viendraient se mêler au produit distillé.

Dans tous les cas, il est nécessaire de traiter l'acide anhydre par une solution alcaline et de reprendre par l'éther.

Le produit ainsi purifié, ayant été soumis à l'analyse, a donné les résultats que voici :

I. $0^{gr},3135$ de matière ont donné 0,742 d'acide carbonique et 0,265 d'eau.

II. $0^{gr},342$ de matière ont donné 0,805 d'acide carbonique et 0,305 d'eau.

	I.	II.	Calcul.
Carbone	64,5	64,2	64,5
Hydrogène.....	9,4	9,9	9,6
Oxygène.......	26,1	25,9	25,9
	100,0	100,0	100,0

La formule

$$C^{10}H^{18}O^{3} = \left\{ \begin{matrix} C^{5}H^{9}O \\ C^{5}H^{9}O \end{matrix} \right\} O$$

est d'accord avec les analyses précédentes.

L'acide valérianique anhydre est une huile limpide douée d'une assez grande mobilité et d'une densité de 0,934 à 15 degrés.

Récemment préparé, il possède une odeur de pommes qui n'a rien de désagréable; mais quand on s'en frotte les mains, il leur communique, au bout de quelque temps, une odeur insupportable d'acide valérianique.

Sa vapeur irrite les yeux et provoque la toux.

Exposé en vase ouvert à l'air humide, il se transforme lentement en acide valérianique hydraté; cette transformation est un peu plus rapide par l'eau chaude et n'exige que quelques minutes quand on emploie une solution de potasse caustique bouillante. La potasse fondue le convertit instantanément en valérianate.

Quand on place dans un tube à essai une certaine quantité d'acide valérianique anhydre et qu'on y ajoute de l'hydrate de potasse en quantité insuffisante pour le transformer complétement en valérianate, il se produit, à l'aide d'une douce chaleur, une réaction très-violente, et le produit, qui avant l'addition de la potasse était parfaitement neutre aux papiers réactifs, présente maintenant une réaction *acide très-marquée*. L'expérience est surtout frappante quand on suspend dans le tube une bande de papier de tournesol bleu; on voit alors la couleur bleue passer au rouge dès que la potasse commence à réagir sur l'acide valérianique anhydre.

Ce fait s'explique par l'équation suivante :

$$\left. \begin{matrix} C^{5}H^{9}O \\ C^{5}H^{9}O \end{matrix} \right\} O + KHO = \left\{ \begin{matrix} C^{5}H^{9}O \\ K \end{matrix} \right\} O + \left\{ \begin{matrix} C^{5}H^{9}O \\ H \end{matrix} \right\} O.$$

Le point d'ébullition de l'acide valérianique anhydre pa-

raît être placé à 215 degrés; quand on le distille, la plus grande partie du liquide passe en effet à cette température sous forme d'une huile limpide comme l'eau; mais vers la fin le thermomètre s'élève jusqu'à 220 degrés, en même temps qu'il reste dans la cornue un très-léger résidu coloré en brun. Le produit distillé s'acidifie notablement par des rectifications successives. J'ai pu cependant prendre la densité de vapeur de l'acide valérianique anhydre.

Voici les résultats de deux expériences :

	I.	II.
Température de la balance.........	17°	15°,5
Hauteur barométrique............	757^{mm}	758^{mm}
Poids du ballon rempli d'air.......	47^{gr},358	74^{gr},339
Température du bain corrigée......	260°	259°
Poids du ballon rempli de vapeur...	48^{gr},517	75^{gr},236
Capacité du ballon................	394^{cc}	306^{cc}
Air restant......................	0	0
Densité de la vapeur...	6,23	6,23

Les résultats précédents démontrent que la formule

$$C^{10} H^{18} O^{3}$$

correspond à 2 volumes, car le calcul donne :

C^{10}...........	8,290
H^{18}...........	1,242
O^{3}...........	3,315

$$\frac{12,847}{2} = 6,42$$

Le nombre trouvé par l'expérience est un peu faible, mais il n'en pouvait être autrement, l'acide valérianique anhydre, ainsi que je l'ai dit, s'acidifiant déjà par la simple distillation (la densité de vapeur de l'acide valérianique hydraté est égale à 3,53).

Valérianate de benzoïle.

On l'obtient en faisant réagir le chlorure de benzoïle et le valérianate de potasse. La réaction est très-vive, et il est à peine nécessaire de chauffer; on traite le produit par une faible lessive de carbonate de potasse, et l'on achève la préparation comme pour l'acide valérianique anhydre.

Soumis à l'analyse, le valérianate de benzoïle a donné les nombres suivants :

I. $0^{gr},368$ de matière ont donné 0,935 d'acide carbonique et 0,225 d'eau.

II. $0^{gr},393$ de matière ont donné 1,907 d'acide carbonique et 0,240 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	Calcul.
Carbone........	69,29	69,88	69,90
Hydrogène......	6,79	6,78	6,79
Oxygène..	23,92	23,34	23,31
	100,00	100,00	100,00

La formule

$$C^{[illegible]}H^{14}O^{3} = \left\{\begin{matrix} C^{5}H^{9}O \\ C^{7}H^{5}O \end{matrix}\right\} O$$

est d'accord avec ces analyses.

Le valérianate de benzoïle se présente sous forme d'une huile limpide, fortement réfringente, neutre aux papiers réactifs et plus pesante que l'eau.

Son odeur est presque identique avec celle de l'acide valérianique anhydre. Sa vapeur est âcre et irrite les yeux.

Les solutions alcalines le transforment en valérianate et benzoate. Quand on le chauffe avec une petite quantité de potasse caustique, il se convertit en benzoate de potasse et en acide valérianique hydraté qui se dégage :

$$\left.\begin{matrix} C^{5}H^{9}O \\ C^{7}H^{5}O \end{matrix}\right\} O + KHO = \left\{\begin{matrix} C^{7}H^{5}O \\ K \end{matrix}\right\} O + \left\{\begin{matrix} C^{5}H^{9}O \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Cette réaction n'est cependant pas bien nette, et il se forme quelques produits secondaires.

Le valérianate benzoïque se dédouble à environ 260 degrés, en acides benzoïque et valérianique anhydres. Cependant ce dédoublement ne s'effectue pas aussi nettement que pour l'acétate benzoïque, et il est nécessaire de rectifier plusieurs fois le produit avant d'obtenir de l'acide valérianique anhydre à l'état de pureté.

Du reste, à la température où la métamorphose s'opère, l'acide valérianique anhydre lui-même se transforme, en partie, en acide hydraté; de sorte que l'on est obligé de le traiter, après chaque rectification, par le carbonate de potasse, ce qui entraîne une grande perte de matière.

Valéranilide. — Quand on met l'acide valérianique anhydre en contact avec l'aniline, le mélange s'échauffe considérablement, et, au bout de quelque temps, il se prend en une masse de beaux cristaux.

Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau bouillante dans laquelle ils se suspendent sous forme de gouttelettes huileuses; on les purifie par quelques cristallisations dans l'alcool étendu.

A l'état de pureté, ils se présentent sous la forme de fines aiguilles, quelquefois de plaques allongées très-brillantes qui atteignent une grande dimension.

En abandonnant à l'évaporation spontanée une solution de cette substance dans un mélange d'alcool faible et d'éther, on obtient des prismes allongés résultant de l'accolement de plusieurs cristaux plus petits et très-semblables, quant à la forme, à ceux de l'hypophosphite de baryte.

Soumis à l'analyse, ce produit a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},317$ de matière ont donné 0,877 d'acide carbonique et 0,248 d'eau.

II. $0^{gr},337$ de matière ont donné 0,921 d'acide carbonique et 0,260 d'eau.

III. $0^{gr},221$ de matière ont donné $15^{cc},5$ d'azote à 23 degrés centigrades et sous la pression de 763 millimètres.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.
C........	75,45	74,51	»
H........	8,69	8,63	»
N.........	»	»	7,97

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$C^{11}H^{15}NO$$

que la théorie assigne à la valéranilide, et qui exige :

C............	74,57
H...........	8,47
N...........	7,90

La valéranilide fond à environ 115 degrés, et distille à une température supérieure à 220 degrés en grande partie sans s'altérer.

L'alcool et l'éther la dissolvent avec facilité; une solution de potasse caustique, concentrée et bouillante, ne l'attaque qu'avec une difficulté extrême, et il faut recourir à la potasse en fusion pour obtenir un dégagement d'aniline appréciable.

Sa cristallisation présente une circonstance remarquable qui a déjà été observée par M. Gerhardt dans la cristallisation de la formanilide. Voici en quoi elle consiste : Il arrive quelquefois, quand la valéranilide se sépare de sa solution dans l'alcool étendu et bouillant, qu'elle affecte la forme de gouttelettes huileuses parsemées dans le sein du liquide, et que l'on peut conserver pendant plusieurs heures dans cet état, même après l'entier refroidissement du liquide; mais il suffit d'agiter légèrement le vase pour que toute la masse se transforme presque instantanément en une bouillie de fines aiguilles.

Acide caprylique anhydre ou *caprylate caprylique.*

L'acide caprylique a été extrait du beurre de coco d'après le procédé de M. Fehling (1); on le sépare de l'acide caproïque qui l'accompagne en neutralisant le mélange par de la baryte caustique, et en soumettaut à plusieurs cristallisations le sel barytique qui se dépose le premier (2). Soumis à l'analyse :

$0^{gr},362$ de ce sel ont donné 0,197 de sulfate de baryte.

Ce qui correspond, en centièmes, à 31,9 de barium.

Le calcul exige 32,2.

Le caprylate de baryte est facilement attaqué par l'oxychlorure de phosphore, ce qui dispense de le transformer en sel potassique; la réaction est accompagnée d'une faible élévation de température, et le mélange se transforme en

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome III, p. 399.

(2) Quand on concentre une solution de caprylate et de caproate de baryte à une température de quelques degrés inférieure au point d'ébullition du liquide, il se forme à sa surface une croûte saline très-légère qui atteint rapidement plusieurs millimètres d'épaisseur, et qui est un mélange des deux sels.

Dans mes premières expériences, je me suis borné à purifier ce mélange par deux seules cristallisations et à le soumettre directement au traitement par l'oxychlorure de phosphore. L'acide anhydre ainsi obtenu était un mélange d'acides caprylique et caproïque anhydres, et les analyses suivantes démontrent que la proportion de la dernière de ces substances était assez considérable :

C.......	69,64	69,17	69,43	69,71
H.......	11,11	11,11	11,14	11,06

Je me suis, du reste, assuré que le sel employé dans cette préparation renfermait 32,6 bar., au lieu de 32,2 qu'exige la formule du caproate.

Il résulte de ceci que par la concentration d'un mélange de caprylate et de caproate barytiques, ces deux sels se séparent simultanément, quand même la solution renferme une quantité d'eau beaucoup plus que suffisante pour dissoudre tout le caproate.

Ainsi, pour obtenir le caprylate de baryte pur, il ne faut recueillir que les cristaux qui se séparent par le refroidissement du liquide.

une masse pâteuse d'une odeur particulière très-fétide.

Il est probable que cette odeur est propre au chlorure caprylique $C^8 H^{15} O, Cl$ dont la formation doit nécessairement précéder celle de l'acide anhydre; elle disparaît en effet quand on chauffe davantage le mélange, et c'est à cette disparition que l'on reconnaît que la réaction est achevée.

Cette opération peut être exécutée dans une capsule sans qu'on ait à craindre une perte sensible de matière.

On extrait l'acide anhydre de la masse pâteuse par de l'éther, bien exempt d'alcool, et après avoir traité la solution éthérée par une lessive faible de potasse caustique, on la sèche sur du chlorure de calcium, et on chasse l'éther par l'évaporation au bain-marie.

Le produit obtenu de la sorte a donné à l'analyse les nombres suivants :

0gr,377 de matière ont donné 0,982 d'acide carbonique et 0,379 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.............	71,03	71,11
H.............	11,17	11,11
O.............	17,80	17,78
	100,00	100,00

Ces résultats s'accordent exactement avec la formule

$$C^{16} H^{30} O^3 = \left\{ \begin{matrix} C^8 H^{15} O \\ C^8 H^{15} O \end{matrix} \right\} O.$$

L'acide caprylique anhydre est une huile limpide douée d'une assez grande mobilité, grasse au toucher et plus légère que l'eau. Récemment préparé, il possède une odeur nauséabonde qui offre quelque analogie avec celle des fruits du caroubier, et qui devient très-désagréable quand il commence à s'hydrater.

Quand on le chauffe, il émet des vapeurs qui irritent

fortement le gosier et dont l'odeur est plus aromatique que celle de l'huile froide.

Il tache le papier à la manière de toutes les huiles, et brûle avec une flamme lumineuse en répandant très-peu de fumée.

Placé dans un mélange de glace et de sel marin, il se prend en une masse blanche dont la texture cristalline n'est apparente qu'à la loupe.

A quelques degrés sous zéro il reprend sa fluidité.

Quand on met l'acide caprylique anhydre en contact avec l'aniline, le mélange s'échauffe légèrement et se fige, au bou tde quelques jours, en une masse butyreuse. La facilité avec laquelle l'acide valérianique anhydre fournit la valéranilide m'avait fait espérer d'obtenir dans les mêmes circonstances la caprylanilide, par l'acide caprylique anhydre; il est probable, en effet, que cette substance se trouve parmi les produits de la réaction de cet acide sur l'aniline. Mais la tendance qu'elle paraît posséder à conserver l'état liquide, quand elle a été chauffée au-dessus de son point de fusion, rend sa purification très-difficile et m'a engagé à en abandonner l'étude.

L'eau bouillante est sans action sur l'acide caprylique anhydre; on peut même le distiller avec de l'eau sans que l'odeur du produit y dénote la présence de l'acide hydraté; cependant, par un séjour prolongé dans l'air humide, il s'hydrate en partie. Une solution potassique de concentration moyenne le convertit, à l'aide de la chaleur, en caprylate de potasse.

L'acide caprylique anhydre entre en ébullition à environ 280 degrés; mais cette température s'élève, à la fin de la distillation, jusqu'à 290 degrés, en même temps que le résidu dans la cornue prend une teinte de plus en plus foncée et se transforme en produits empyreumatiques d'une odeur très-fétide. Les premières portions qui passent à la distilla-

tion sont limpides comme l'eau, et ne paraissent avoir subi aucune altération.

Acide caproïque anhydre ou *caproate caproïque.*

Les eaux mères d'où le caprylate de baryte s'est déposé, abandonnent, par la concentration et le repos à l'air, des cristaux de caproate.

On peut se procurer plus rapidement ce sel en évaporant la solution à siccité et en reprenant par l'alcool, qui ne dissout presque point de caprylate, tandis que le caproate se dissout avec facilité; on le purifie par la cristallisation.

La préparation de l'acide caproïque anhydre est tout à fait semblable à celle de l'acide précédent; seulement il est préférable d'opérer la décomposition du caproate de baryte dans un ballon, afin d'éviter la volatilisation d'une partie du produit.

L'analyse de cette substance a donné les nombres suivants :

0gr,320 de matière ont donné 0,787 d'acide carbonique et 0,291 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C....	67,07	67,29
H............	10,10	10,28
O.............	22,83	22,43
	100,00	100,00

Ces résultats conduisent à la formule

$$C^{12}H^{22}O^{3} = \left\{\begin{matrix} C^{6}H^{11}O \\ C^{6}H^{11}O \end{matrix}\right\} O.$$

L'acide caproïque anhydre se présente sous la forme d'une

huile, plus légère que l'eau et parfaitement neutre aux papiers réactifs.

Son odeur ressemble à celle de l'acide caproïque anhydre et rappelle en même temps le beurre de coco.

Quand on le chauffe à l'air libre, il émet des vapeurs aromatiques et se volatilise en laissant un très-faible résidu charbonneux.

Exposé à l'air humide, il s'acidifie très-promptement; les solutions alcalines le dissolvent par l'ébullition.

Je regrette de n'avoir pas obtenu assez de cette substance pour la soumettre à une étude plus approfondie; mais l'acide caproïque se trouve, dans le beurre de coco, en quantité bien moindre que l'acide caprylique, et sa préparation par ce moyen est une opération que l'on ne peut exécuter commodément dans un petit laboratoire.

Acide pélargonique anhydre ou *pélargonate pélargonique.*

L'acide pélargonique a été préparé par l'oxydation de l'essence de rue, d'après le procédé indiqué par M. Gerhardt (1).

En traitant le produit de l'action de l'acide nitrique sur cette essence, par une solution concentrée de potasse, j'ai obtenu une combinaison de l'acide pélargonique avec le bioxyde d'azote, dont la description est consignée dans les *Comptes rendus de l'Académie*, tome XX, page 808. Cette combinaison, qui jouit de propriétés acides très-tranchées, forme avec la potasse un sel presque entièrement insoluble dans l'eau froide, ce qui permet de la séparer de l'acide pélargonique qui reste en solution. On isole ce dernier par l'acide hydrochlorique, et, après l'avoir distillé, on le transforme en sel de baryte dont la purification s'achève par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

$0^{gr},201$ de ce sel ont donné $0,103$ de sulfate de baryte.

Ce qui fait 30,04 pour 100 de barium.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIV, p. 96.

La formule

$$C^9 H^{17} Ba O^2$$

exige 30,22.

Ainsi le produit était du pélargonate de baryte pur. Quant à la préparation de l'acide anhydre, au moyen de ce sel elle est tout à fait semblable à celle de l'acide caprylique anhydre.

L'acide pélargonique anhydre ou pélargonate pélargonique se présente sous forme d'une huile incolore plus légère que l'eau; son odeur est très-faible à froid et rappelle celle du beurre rance, mais quand on le place dans l'eau bouillante il communique à la vapeur aqueuse une odeur aromatique légèrement vineuse, qui n'a rien de désagréable.

Chauffé seul sur une lame de verre, il répand des vapeurs âcres qui sentent la graisse brûlée et qui irritent la gorge.

L'eau ne l'acidifie que très-lentement, et les solutions alcalines opèrent sa transformation en acide hydraté, avec plus de difficulté que pour les acides précédents.

A 0 degré, il se prend en une masse de fines aiguilles, qui se liquéfient de nouveau à 5 degrés.

Soumis à l'analyse, il a donné les nombres suivants:

I. $0^{gr},3565$ de matière ont donné 0,947 d'acide carbonique et 0,370 d'eau.

II. $0^{gr},301$ de matière ont donné 0,800 d'acide carbonique et 0,307 d'eau.

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.
C.............	72,4	72,4
H.............	11,5	11,3
O.............	16,1	16,3
	100,0	100,0

Ces résultats s'accordent exactement avec la formule

$$C^{18} H^{34} O^3 = \left\{ \begin{matrix} C^9 H^{17} O \\ C^9 H^{17} O \end{matrix} \right\} O$$

que la théorie assigne à l'acide pélargonique, et qui exige :

C.................	72,4
H.................	11,4
O	16,2
	100,0

Pélargonate de benzoïle.

La préparation de cette substance est tout à fait semblable à celle du valérianate de benzoïle ; seulement, quand on opère sur le sel de baryte, il faut reprendre d'abord par l'eau pure, puis par l'éther, et enfin traiter la solution éthérée, après l'avoir décantée, par une solution de carbonate de potasse. On évite de cette manière la formation du carbonate de baryte, qui aurait l'inconvénient de retenir mécaniquement une grande partie du pélargonate de benzoïle.

Obtenu de la sorte, ce produit a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. $0^{gr},309$ de matière ont donné 0,822 d'acide carbonique et 0,239 d'eau.

II. $0^{gr},336$ de matière ont donné 0,904 d'acide carbonique et 0,258 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

C.............	72,5	73,3
H.............	8,5	8,5
O.............	19,0	18,2
	100,0	100,0

La formule du pélargonate de benzoïle

$$C^{16}H^{22}O^{3} = \left.\begin{cases} C^{7}H^{5}\ O \\ C^{9}H^{17}O \end{cases}\right\} O$$

exige :

C..................	73,2
H..................	8,4
O..................	18,4
	100,0

Cette substance est une huile limpide plus pesante que l'eau et très-semblable, par ses propriétés physiques, à l'acide pélargonique anhydre. A quelques degrés sous zéro elle se transforme en une masse butyreuse, qui reprend sa fluidité aussitôt qu'on la sort du mélange réfrigérant.

Quand on la chauffe, elle émet des vapeurs excessivement âcres, et se décompose à une température élevée en acides benzoïque et pélargonique anhydres, ainsi qu'en d'autres produits provenant de la décomposition de ce dernier acide.

On peut s'assurer du changement que cette substance a subi par l'effet de la chaleur en l'exposant à l'action du froid; il se forme alors un précipité cristallin qui ne se redissout que par l'agitation du mélange. Une goutte de pélargonate de benzoïle abandonnée à l'air humide se remplit, du jour au lendemain, de fines aiguilles d'acide benzoïque.

Les alcalis le transforment aisément en benzoate et en pélargonate.

Acide angélique anhydre ou *angélate angélique.*

J'ai préparé l'acide angélique hydraté, d'après le procédé de M. Gerhardt, en traitant l'essence de camomille par un excès de potasse caustique. Après avoir chauffé la masse très-modérément, on la décompose par de l'acide sulfurique étendu; l'acide angélique se sépare alors sous la forme d'une huile qui se concrète par le refroidissement. On le purifie par la distillation en l'exposant à l'air, qui le prive d'un liquide plus volatil dont l'odeur pénétrante rappelle celle de l'acide acétique cristallisable.

L'acide angélique anhydre a été obtenu par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'angélate de potasse, d'après le même procédé que l'acide valérianique anhydre.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants, qui conduisent à la formule

$$\left.\begin{matrix} C^5 H^7 O \\ C^5 H^7 O \end{matrix}\right\} O = C^{10} H^{14} O^3,$$

prévue par la théorie :

I. $0^{gr},303$ de matière ont donné 0,733 d'acide carbonique et 0,217 d'eau.

II. $0^{gr},428$ de matière ont donné 1,034 d'acide carbonique et 0,301 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	Calcul.
C..........	65,97	65,88	65,93
H..........	7,95	7,81	7,69
O..........	26,08	26,31	26,38
	100,00	100,00	100,00

L'acide angélique anhydre est une huile limpide, d'une mobilité moindre que celle de l'acide valérianique anhydre, plus pesante que l'eau et parfaitement neutre aux papiers réactifs. Il conserve l'état liquide même à plusieurs degrés sous zéro ; il possède une odeur particulière, faible à froid et n'offrant aucune analogie avec celle de l'acide angélique ordinaire. Quand on le chauffe, il émet des vapeurs âcres.

L'eau froide ne l'acidifie que par un contact prolongé. Les alcalis caustiques en solution concentrée et bouillante le transforment immédiatement en angélate.

Chauffé avec un petit fragment de potasse caustique, il acquiert une réaction fortement acide, et dégage des vapeurs d'acide angélique ordinaire.

Une solution aqueuse d'ammoniaque le rend d'abord butyreux et finit par le dissoudre entièrement.

Mis en contact avec l'aniline, il s'échauffe, et au bout de quelque temps le mélange dépose des cristaux fusibles dans l'eau bouillante et cristallisant dans l'alcool étendu en aiguilles brillantes, constituant probablement l'*angélanilide*.

Soumis à la distillation, l'acide angélique anhydre commence à bouillir à 240 degrés ; mais le thermomètre s'élève bientôt jusqu'à 250 degrés, et cette température se maintient d'une manière assez constante pendant la distillation de la plus grande partie du produit. Vers la fin de l'opéra-

tion, le liquide présente une odeur pénétrante qui rappelle celle de l'acide citraconique; sa couleur se fonce de plus en plus, et quand la distillation est achevée, il reste dans la cornue un résidu charbonneux. Le liquide distillé contient une assez forte proportion d'acide angélique hydraté, dont une partie se condense en belles aiguilles dans le col de la cornue; il renferme, en outre, en petite quantité, une huile neutre, dont l'odeur pénétrante et aromatique offre la plus grande analogie avec celle de l'essence de menthe poivrée.

Benzoate angélique.

La préparation de cette substance est tout à fait semblable à celle du benzoate de valéryle; l'action du chlorure de benzoïle sur l'angélate est cependant moins énergique que sur le valérianate, et il est nécessaire de chauffer davantage le mélange.

Le benzoate angélique est une huile limpide, plus pesante que l'eau, un peu moins fluide que l'angélate angélique, et entièrement neutre aux papiers réactifs. Son odeur est identique à celle du corps précédemment décrit; mais quand on le chauffe, il émet des vapeurs beaucoup plus âcres.

Dans un mélange de glace et de sel marin, il s'épaissit légèrement sans offrir aucune trace de cristallisation.

Placé dans l'air humide, il ne s'acidifie que très-lentement, et ne donne pas de cristaux, même après plusieurs jours. Une solution de potasse caustique ne l'attaque presque pas à froid, mais par l'ébullition elle le dissout en peu d'instants. Chauffé très-légèrement avec de la potasse caustique en petits fragments, il se transforme en benzoate et en angélate, avec grande élévation de température.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants, qui s'accordent avec la formule

$$C^{12}H^{12}O^{3} = \left\{\begin{matrix} C^{5}H^{7}O \\ C^{7}H^{5}O \end{matrix}\right\} O:$$

$0^{gr},350$ de matière ont donné 0,905 d'acide carbonique et 0,189 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

		Calcul.
C...............	70,51	70,58
H...............	6,00	5,88
O...............	23,49	23,54
	100,00	100,00

Acide nitrocinnamique anhydre.

Je n'ai pas réussi à analyser cette substance à l'état de pureté, et si je la mentionne ici, ce n'est que pour faire connaître l'avantage que l'on peut retirer des acides anhydres dans la préparation de certaines amides qu'il est difficile de se procurer par d'autres moyens.

L'acide nitrocinnamique anhydre s'obtient facilement en arrosant du nitrocinnamate potassique avec de l'oxychlorure de phosphore, et en chauffant le mélange jusqu'à ce qu'il ne présente plus d'odeur. En reprenant le produit par une solution de carbonate de potasse, il reste une poudre jaunâtre qui, lavée rapidement à l'eau pure et séchée dans le vide, constitue l'acide nitrocinnamique anhydre, mélangé avec beaucoup d'acide hydraté, qui se forme pendant le lavage et la dessiccation de la matière.

L'acide nitrocinnamique anhydre est beaucoup plus fusible que l'acide hydraté; placé dans l'eau bouillante, il se ramollit et le transforme en une masse jaunâtre d'aspect résineux, qui se laisse modeler entre les doigts. Une solution de carbonate potassique se transforme lentement en nitrocinnamate, et les alcalis caustiques opèrent cette métamorphose en peu de minutes.

De même que celle de l'acide hydraté, sa solubilité dans l'éther est excessivement faible, ce qui empêche d'employer ce liquide à sa purification. On ne peut également pas le

faire cristalliser dans l'alcool, qui le transforme avec la plus grande facilité en éther nitrocinnamique.

Nitrocinnamide. — La meilleure manière de préparer cette substance consiste à traiter, par une solution aqueuse d'ammoniaque, le produit de l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le nitrocinnamate de potasse.

Après une heure de digestion à une douce chaleur, la réaction est achevée, et l'acide nitrocinnamique anhydre s'est transformé complétement en nitrocinnamide et en nitrocinnamate d'ammoniaque.

On recueille la nitrocinnamide sur un filtre, et on la purifie par une cristallisation dans l'eau bouillante.

J'ai obtenu la même substance par l'action de l'ammoniaque sur l'éther nitrocinnamique; mais par ce moyen la préparation de la nitrocinnamide exige beaucoup de temps. Comme l'éther lui-même est peu soluble dans l'alcool de concentration moyenne, il faut employer une grande quantité de ce véhicule. On sature la solution par de l'ammoniaque, et on l'abandonne à elle-même dans un vase fermé. Une douce chaleur accélère considérablement la formation de l'amide: quand la solution alcoolique n'est plus troublée par l'addition de beaucoup d'eau, la transformation est presque achevée; s'il y avait encore beaucoup d'éther en solution, la liqueur se troublerait, et au bout de quelque temps il se précipiterait de fines aiguilles d'éther nitrocinnamique.

En opérant sur 10 à 12 grammes de matière, la formation de l'amide exige deux à trois mois.

On concentre la solution alcoolique jusqu'à ce qu'elle soit réduite à un dixième de son volume primitif; par le refroidissement, la nitrocinnamide se dépose sous forme de croûtes dendritiformes et de petits cristaux jaunâtres.

Il est cependant préférable de chasser tout l'alcool par l'évaporation au bain-marie, et de reprendre le résidu par l'eau bouillante.

En opérant de cette manière, on se débarrasse entière-

ment de l'éther nitrocinnamique qui peut avoir échappé à l'action de l'ammoniaqne.

La solution aqueuse laisse déposer par le refroidissement l'amide, sous la forme d'un précipité cristallin jaunâtre.

Par une seconde cristallisation dans l'eau bouillante, on l'obtient, en aiguilles raccourcies et brillantes, quelquefois en grains et en lamelles, qui ont l'apparence d'ailes de mouche.

La concentration du liquide et la présence de quelque substance étrangère exercent, du reste, une grande influence sur la cristallisation de la nitrocinnamide.

Soumise à l'analyse, elle a donné les nombres suivants, qui s'accordent avec la formule

$$C^9 H^8 N^2 O^3,$$

que lui assigne la théorie :

I. $0^{gr},252$ de matière (par l'éther) ont donné 0,518 d'acide carbonique et 0,101 d'eau.

II. $0^{gr},237$ de matière ont donné $30^{cc},5$ d'azote à 18 degrés et sous la pression de 750 millimètres.

III. $0^{gr},232$ de matière (par l'acide anhydre) ont donné $28^{cc},2$ d'azote à 16 degrés et sous la pression de 764 millimètres.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.	Calcul.
C........	56,06	»	»	56,2
H........	4,4	»	»	4,2
N........		14,7	14,3	14,5
O........	»	»	»	»

Quand on soumet la nitrocinnamide à l'action de la chaleur, elle commence à brunir à 150 degrés, et fond entre 155 et 160 degrés. A 260 degrés, elle bout en se décomposant.

Une solution concentrée de potasse la dissout à l'aide de la chaleur, sans dégagement d'ammoniaque et en se colorant en rouge.

Elle est peu soluble dans l'alcool froid et assez soluble dans l'éther; quand on abandonne au refroidissement une solution de nitrocinnamide dans l'alcool bouillant, il se forme à la surface du liquide de petites concrétions hémisphériques, lisses à la partie supérieure, rugueuses à la partie inférieure, et d'une parfaite régularité.

Cumyle.

Les faits consignés dans la première partie de ce Mémoire, ainsi que le travail plus étendu de M. Gerhardt sur ce sujet, me paraissent mettre hors de doute l'existence, dans les acides anhydres, de deux fois le groupe oxygéné qui préexiste dans l'acide ordinaire. Or il était naturel de supposer, d'après le mode de production de ces acides anhydres, que l'on obtiendrait les radicaux eux-mêmes en faisant agir les chlorures des groupes oxygénés sur les combinaisons métalliques des aldéhydes; en d'autres termes, que l'on devait obtenir des substances qui seraient aux acides anhydres ce que les aldéhydes sont aux acides.

L'exemple suivant mettra en évidence les rapports qui existent entre ces différentes fonctions chimiques :

$$\left.\begin{array}{c} {}^{10}H^{11}O \\ H \end{array}\right\} \qquad \left.\begin{array}{c} C^{10}H^{11}O \\ H \end{array}\right\} O$$

Cuminol. — Acide cuminique.

$$\left.\begin{array}{c} C^{10}H^{11}O \\ C^{10}H^{11}O \end{array}\right\} \qquad \left.\begin{array}{c} C^{10}H^{11}O \\ C^{10}H^{11}O \end{array}\right\} O$$

Cumyle. — Cuminate cuminique.

L'aldéhyde sur lequel j'ai dirigé mes recherches, est le cuminol.

Quand on chauffe cette substance avec du chlorure de cumyle, il se fait un dégagement abondant d'acide hydrochlorique, et le produit renferme du cumyle. Cependant, à la température où la réaction s'accomplit, l'acide hydrochlorique attaque le cumyle, et celui-ci se trouve souillé

par des produits secondaires qui se colorent en brun foncé.

Il est donc préférable de recourir au cuminol potassé de MM. Gerhardt et Cahours, que l'on obtient aisément en chauffant le cuminol avec du potassium dans un petit creuset de platine muni de son couvercle. On purifie le produit en le pressant entre des doubles de papier à filtrer, et en le faisant séjourner pendant quelque temps dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré, qui absorbe avec avidité le cuminol échappé à l'action du potassium.

Il faut éviter d'exposer le cuminol potassé au contact de l'air, car il s'oxyderait en partie, et le produit que l'on obtiendrait en le mettant en contact avec le chlorure de cumyle, renfermerait de l'acide cuminique anhydre.

La substance, purifiée autant que possible par le procédé que je viens d'indiquer, ayant été mise en contact avec une quantité équivalente de chlorure de cumyle, ne tarda pas à se liquéfier en donnant un mélange homogène qu'une légère élévation de température rendit pâteux en y déterminant la séparation du chlorure de potassium.

La masse fut traitée par une lessive faible de potasse, afin de détruire les dernières traces de chlorure de cumyle et l'acide cuminique anhydre qui aurait pu s'être formé; on agita ensuite avec de l'éther, qui s'empara du cumyle, et après avoir décanté la couche éthérée, on la sécha sur du chlorure de calcium, et on l'évapora au bain-marie.

Le produit obtenu de la sorte est une huile de consistance sirupeuse, qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},288$ de matière ont donné 0,204 d'eau. (L'acide carbonique a été perdu par suite d'un accident.)

II. $0^{gr},218$ de matière ont donné 0,640 d'acide carbonique et 0,155 d'eau.

III. $0^{gr},396$ de matière d'une autre préparation ont donné 1,178 d'acide carbonique et 0,294 d'eau.

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	III.
C.	»	80,0	81,1
H.	7,8	7,9	8,2

La formule du cumyle

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{11}O \\ C^{10}H^{11}O \end{matrix}\right\}$$

exige :

C.	81,6
H.	7,5

Les résultats de ces analyses s'écartent légèrement, à la vérité, des nombres voulus par la théorie ; mais il faut prendre en considération qu'ils se rapportent à une substance que l'on ne peut purifier ni par la cristallisation, ni par la distillation.

Du reste, j'ai obtenu des résultats plus exacts en faisant l'analyse du cumyle obtenu par un autre moyen que je citerai plus loin. Aux difficultés que présente la purification du cumyle, vient se joindre l'altération qu'il éprouve par le contact prolongé de la potasse. En effet, quand on chauffe doucement du cumyle avec un petit fragment d'hydrate de potasse, il se transforme en cuminate, en même temps qu'il se dégage l'odeur forte et caractéristique du cuminol ; il en est de même quand on emploie une solution alcoolique de potasse. Cette réaction se traduit d'ailleurs très-simplement par l'équation

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{11}O \\ C^{10}H^{11}O \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\right\} O = \left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11}O \\ H \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11}O \\ K \end{matrix}\right\} O.$$

Je me suis assuré qu'elle s'opérait également, quoique avec plus de lenteur, par une solution aqueuse de potasse ; or on sait, d'après les expériences de MM. Cahours et Gerhardt, que le cuminol, en présence des solutions alcalines, décompose l'eau sans dégagement d'hydrogène, de manière à produire du cuminate et un composé huileux plus hydrogéné. Ces faits expliquent le léger excès d'hydro-

gène que renfermait mon produit, car il est difficile de détruire les dernières traces de chlorure du cumyle, sans attaquer le cumyle lui-même.

Pour vérifier l'inexactitude de cette assertion, j'ai fait l'analyse d'un échantillon de cumyle qui avait bouilli pendant longtemps avec une solution de potasse, et j'ai trouvé que la proportion d'hydrogène s'était accrue d'une manière très-notable.

0gr,203 de matière ont donné 0,607 d'acide carbonique et 0,157 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C............	81,6	81,6
H............	8,6	7,5

D'où l'on voit que le produit renfermait 1,1 pour 100 d'hydrogène de plus que n'en exige la théorie.

Le cumyle se présente sous la forme d'une huile très-épaisse, plus pesante que l'eau : à froid, il ne possède qu'une odeur très-faible ; mais, quand on le chauffe légèrement, il émet une odeur agréable, qui rappelle celle du géranium. Il est curieux de voir que le cumyle partage ce dernier caractère avec son homologue, le benzoïle $\left\{\begin{matrix} C^7 H^5 O \\ C^7 H^5 O \end{matrix}\right\}$, obtenu par MM. Ettling et Stenhouse, dans la distillation sèche du benzoate de cuivre (1). Le cumyle s'enflamme difficilement,

(1) Le cuminate cuivrique ne paraît pas susceptible de cette métamorphose. Ce sel se présente sous forme d'une poudre verdâtre qui devient très-électrique par la compression ; il supporte une température de 250 degrés sans s'altérer, mais à 260 degrés il fond en se boursouflant un peu et en prenant une teinte brune foncée. Si l'on fait cette opération dans une cornue, on observe qu'il ne passe presque rien à la distillation, et en retirant la cornue du bain d'huile, on trouve au fond de la masse fondue un peu de cuivre métallique ; le reste se compose d'acide cuminique, de cuminate cuivreux, ainsi que d'une combinaison cuivrique, qui, décomposée par un acide, donne une huile semi-résineuse.

et brûle avec une flamme fuligineuse. Soumis au froid produit par un mélange de glace et de sel marin, il perd entièrement sa fluidité, si bien que l'on peut retourner le vase sans qu'il se déplace. Dans cet état, il est parfaitement limpide, et ne présente aucun indice de cristallisation. En revenant à la température ambiante, il reprend sa fluidité. Il est assez soluble dans l'alcool bouillant, tandis qu'il ne se dissout qu'en très-petite quantité dans l'alcool froid.

Le cumyle entre en ébullition à une température supérieure à 300 degrés, et en se décomposant en acide cuminique et en d'autres produits moins oxygénés, en même temps qu'il reste dans la cornue un résidu charbonneux. Il se dissout dans l'acide nitrique fumant, sans dégagement de vapeurs d'acide hyponitrique; en ajoutant de l'eau au mélange, il se précipite immédiatement une résine molle, de couleur jaunâtre, qui présente tous les caractères d'un corps neutre; par le refroidissement du liquide, il se dépose quelques flocons blancs d'acide cuminique. L'acide sulfurique l'altère déjà à froid; par une légère chaleur, il se dégage de l'acide sulfureux, et le liquide noircit.

J'ai fait quelques expériences dans le but d'obtenir le cumyl-benzoïle $\left\{\begin{matrix} C^{10}\,H^{11}\,O \\ C^{7}\,H^{5}\,O \end{matrix}\right\}$ et le cumyl-acétyle $\left\{\begin{matrix} C^{10}\,H^{11}\,O \\ C^{2}\,H^{3}\,O \end{matrix}\right\}$; mais il m'a été impossible d'obtenir ces deux substances à l'état de pureté.

Par l'action du chlorure de benzoïle sur le cuminol potassé, on obtient une huile incristallisable semblable au cumyle, et qui se transforme aisément en cette dernière substance quand on la chauffe avec une solution de potasse. L'eau seule paraît, du reste, opérer cette métamorphose, qui n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz. Cette réaction est, du reste, assez compliquée, car la solution potassique se trouve chargée d'une quantité notable d'acides benzoïque et cuminique, ainsi que d'une autre substance qui apparaît au microscope sous forme de den-

drites opaques d'un blanc éclatant, que je n'ai pas examinés ultérieurement.

Quant au cumyle obtenu par ce procédé, il possède exactement les mêmes propriétés que le produit précédemment décrit.

Soumis à l'analyse, il a donné les nombres suivants :

I. $0^{gr},204$ de matière ont donné 0,610 d'acide carbonique et 0,151 d'eau.

II. $0^{gr},273$ de matière ont donné 0,816 d'acide carbonique et 0,195 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	Calculé.
C...........	81,5	81,5	81,6
H...........	8,2	7,8	7,5

Je regrette de n'avoir pu obtenir à l'état de pureté quelques radicaux mixtes renfermant du cumyle, car la production de semblables substances eût été une preuve précieuse en faveur de l'existence de deux fois le groupe cumyle dans le radical libre. Du reste, je ne doute pas que l'on ne parvienne à remplacer le chlore des chlorures organiques par d'autres groupes que ceux qu'ils renferment déjà, et même à produire des aldéhydes en effectuant ce remplacement par de l'hydrogène.

Les aldéhydes et les radicaux appartiennent évidemment au même type (HH), et il est très-probable que de même que l'on obtient

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{11}O \\ C^{10}H^{11}O \end{matrix}\right\}$$ en faisant agir $(C^{10}H^{11}O, K)$ sur $Cl\,C^{10}H^{11}O$,

on obtiendra

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{11}O \\ H \end{matrix}\right\}$$ en faisant agir (H, M) sur $Cl\,C^{10}H^{11}O$.

Malheureusement, parmi les hydrures métalliques dont on a annoncé l'existence, il n'y a guère que l'hydrure de cui-

vre, découvert par M. Wurtz, sur lequel nous possédions des données certaines, et encore est-il difficile de se procurer cette substance en quantité un peu considérable.

Je me suis assuré, par l'expérience, que cet hydrure était attaqué très-énergiquement par plusieurs chlorures organiques.

La réaction est surtout très-nette avec le chlorure de benzoïle : dès qu'on le met en contact avec l'hydrure de cuivre bien sec, il se produit un dégagement considérable de chaleur; une partie de l'hydrure se transforme en chlorure cuivreux, tandis que la plus grande partie se décompose avant d'arriver en contact avec le chlorure de benzoïle. En reprenant le produit par une faible lessive de potasse, il ne présente plus que l'odeur pure et caractéristique de l'essence d'amandes amères.

En effet,

$$(\mathrm{Cl\,C^7\,H^5\,O}) + \mathrm{Cu\,H} = \mathrm{Cl\,Cu} + (\mathrm{C^7\,H^5\,O,H}),$$

de même que

$$(\mathrm{Cl\quad H\quad}) + \mathrm{Cu\,H} = \mathrm{Cl\,Cu} + (\quad\mathrm{H},\quad\mathrm{H}).$$

NOTE SUR LES PHÉNOMÈNES D'INDUCTION;

PAR M. FELICI.

En suivant la méthode suivie par Ampère dans la théorie des phénomènes électrodynamiques, on peut obtenir la théorie mathématique des courants d'induction électrodynamique. C'est ce que l'on peut voir dans le Mémoire inséré dans le mois de janvier 1852 de ces *Annales*, et dans un autre Mémoire dernièrement imprimé dans les *Annales de l'Université de la Toscane*. Une telle méthode peut également conduire à l'analyse des courants induits par la bouteille de Leyde. Pour cela, on n'a qu'à répéter les expériences décrites dans les §§ VII et VIII du premier Mé-

moire cité. Ces expériences démontrent ce qui suit, et je ne dois pas les décrire nouvellement, mais seulement les changements qui leur sont convenables dans le cas spécial dont il s'agit ici.

1°. Le théorème du conducteur sinueux, connu dans la théorie d'Ampère, a lieu encore dans le cas des courants d'induction.

2°. Dans le cas de deux circuits, l'inducteur et l'induit, qui peuvent être les contours des deux sections droites, et parallèles par conséquent, faites dans un même parallélipipède droit, le courant induit varie proportionnellement au diamètre de ce même parallélipipède, lorsque ce même diamètre et la distance desdits circuits entre eux varient dans la même proportion.

Au lieu du galvanomètre, j'ai cette fois employé la calamitation induite par le circuit soumis à l'influence de la décharge. J'ai, pour cela, introduit des aiguilles à coudre dans l'axe d'un petit cylindre de verre, entouré en spirale par le fil du circuit induit. Ma batterie était de quatre bouteilles de la grandeur ordinaire, et la décharge était réglée par 40 degrés d'un électromètre de Henly.

Ma méthode réduisant tout à des cas d'équilibre entre les actions contemporaines de deux circuits inducteurs, je n'avais pas d'intensités magnétiques à mesurer, mais je devais examiner si le magnétisme était induit ou non, ou bien dans quel sens il était induit, en plaçant toujours de la même manière l'aiguille dans la spirale. Ainsi, après la décharge, je n'avais qu'à poser dans un petit support mon aiguille au devant du système astatique du galvanomètre, en cherchant le cas de la répulsion, si elle pouvait avoir lieu. J'avais soin d'isoler parfaitement mes circuits, au moyen de la gutta-percha et de la cire à cacheter. Je plaçai en deux lignes droites, et parallèles, les deux fils qui servaient à établir les communications de l'un quelconque des deux circuits avec la batterie, ou avec la petite spirale

magnétisante, avec le moins possible de distance l'un de l'autre, sans nuire à un parfait isolement.

La sensibilité de ma méthode ne laissait rien à désirer, puisque le plus petit déplacement, dans les conditions d'équilibre, suffisait pour donner des répulsions de 40 degrés dans le système astatique.

Le diamètre des fils de cuivre des circuits était de $0^m,006$, et de 15 mètres du même fil, à peu près, était la résistance des mêmes circuits. Les aiguilles avaient $0^m,048$ de longueur, et $0^m,001$ de diamètre. Elles étaient changées après chaque décharge.

Le magnétisme était toujours induit dans le même sens dans lequel on l'aurait obtenu en faisant parcourir la spirale par un courant continu dirigé dans le sens contraire à la décharge.

Les expériences démontrent qu'en mesurant les effets dus à l'influence de la décharge, par le magnétisme que ces mêmes effets peuvent induire à leur tour, dans une aiguille indifférente, la même théorie mathématique des courants induits par les circuits voltaïques leur est entièrement applicable; et ce résultat démontre aussi qu'un conducteur parcouru par la décharge de la bouteille de Leyde acquiert un état moléculaire semblable à celui qui doit s'y former dans un circuit voltaïque.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur une nouvelle série de Corps organiques renfermant des métaux; par M. E. Frankland (1).

M. Frankland a démontré, il y a plus de trois ans, l'existence de certaines combinaisons organiques qui ont la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouv. série, tome IX, page 329. Mémoire lu à la Société royale de Londres, le 17 juin 1852.

plus grande analogie avec le cacodyle. Il a décrit deux de ces combinaisons sous le nom de *zincométhyle* (C^2H^3Zn) et de *zinkéthyle* (C^4H^5Zn), et a indiqué un procédé général à l'aide duquel on peut obtenir des combinaisons analogues avec l'étain, l'arsenic et le phosphore. Ce procédé consiste à faire réagir ces corps simples sur les éthers iodhydriques, sous l'influence de la chaleur ou de la lumière solaire.

Action de l'étain sur l'iodure d'éthyle. — Lorsqu'on expose l'iodure d'éthyle et l'étain métallique à l'action de la chaleur ou de la lumière, le métal se dissout peu à peu dans la liqueur éthérée, qui finit par se prendre en une masse cristalline presque incolore. La manière la plus commode d'effectuer cette réaction consiste à employer l'étain sous la forme de feuilles très-minces, et à exposer les tubes dans lesquels le mélange est enfermé, à la lumière solaire concentrée par un miroir concave. Pour éviter une trop grande élévation de température, il est bon de plonger les tubes dans de l'eau ou dans une solution de sulfate de cuivre. Il ne faut que peu de jours pour terminer la réaction, qui ne s'accomplirait à la lumière diffuse qu'au bout de plusieurs semaines ou même de plusieurs mois.

La liqueur prend peu à peu une teinte d'un jaune paille, et si l'on a soin d'élever sa température de 20 à 30 degrés au-dessus de celle de l'air ambiant, pour qu'elle ne se solidifie pas trop tôt, tout l'éther iodhydrique se combine à l'étain.

La réaction se passe de la même manière lorsqu'on chauffe les tubes dans un bain d'huile à une température d'environ 180 degrés.

Examen des produits solides. — La réaction étant terminée, M. Frankland a brisé l'extrémité effilée des tubes qui plongeaient dans un vase rempli d'une solution faible de sulfure de potassium. Les gaz qui se sont dégagés ont été recueillis pour être soumis à l'analyse eudiométrique.

Quant au contenu cristallin des tubes, après l'avoir ex-

posé pendant quelque temps à une douce chaleur pour chasser l'excès d'éther iodhydrique, M. Frankland l'a traité par l'alcool bouillant, qui a rapidement dissous les cristaux, en laissant une petite quantité d'un résidu rouge, qui n'était autre chose que de l'iodure stanneux. La solution alcoolique filtrée, évaporée dans le vide sec, a laissé déposer de longues aiguilles d'iodure de stannéthyle. Ces cristaux renferment, d'après les analyses de l'auteur :

	Expériences.			Théorie.	
	I.	II.	III.		
Carbone.........	11,21	11,19	11,18	C^4..	11,18
Hydrogène.......	2,32	2,35	2,33	H^5..	2,33
Etain....... ...	27,18	27,12	»	Sn..	27,40
Iode.......... ..	59,21	58,76	»	I. .	59,09
					100,00

L'iodure de stannéthyle fond à 42 degrés, et entre en ébullition à 240 degrés, en se décomposant partiellement. Les cristaux qu'il forme sont des prismes droits rectangulaires faiblement colorés en jaune-paille, et qui atteignent souvent la longueur de 6 à 8 centimètres. Ils se dissolvent très-facilement dans l'éther et dans l'alcool bouillant, plus difficilement dans l'alcool froid et dans l'eau.

La solution aqueuse se décompose par l'ébullition en formant de l'oxyde de stannéthyle qui se précipite, et de l'éther iodhydrique qui se dégage.

L'iodure de stannéthyle possède, même à la température ordinaire, une odeur piquante particulière qui rappelle celle de l'essence de moutarde.

M. Frankland a obtenu l'*oxyde de stannéthyle* en précipitant, par l'ammoniaque, l'iodure de stannéthyle. A l'état de pureté, c'est une poudre blanche, amorphe, qui ressemble beaucoup à l'acide stannique, mais qui est plus légère que cet oxyde. Il possède une odeur particulière faiblement éthérée et une saveur amère. Insoluble dans l'eau, dans

l'alcool et dans l'éther, il se dissout facilement dans les acides étendus et dans les alcalis fixes. Avec les acides, il forme des sels difficilement cristallisables. Le nitrate brûle avec déflagration lorsqu'on le chauffe à 120 degrés, et se transforme à une température plus élevée en oxyde d'étain pur. Les sels d'oxyde de stannéthyle se comportent, avec les réactifs, comme les sels stanniques. Cette analogie de réaction est si grande, qu'il est difficile de distinguer ces deux espèces de sels.

L'oxyde de stannéthyle renferme C^4H^5SnO.

Le *sulfure de stannéthyle* C^4H^5SnS se précipite lorsqu'on traite par l'hydrogène sulfuré une solution acide d'un sel d'oxyde de stannéthyle. C'est une poudre blanche amorphe, dont l'odeur vive et repoussante rappelle celle du raifort pourri.

Le *chlorure de stannéthyle* C^4H^5SnCl peut être préparé en dissolvant l'oxyde dans l'acide chlorhydrique faible. On l'obtient sous la forme de longues aiguilles incolores.

Stannéthyle.— Lorsqu'on plonge une lame de zinc dans une solution de chlorure de stannéthyle, elle se couvre rapidement, surtout si l'on chauffe, de grosses gouttes huileuses de couleur jaune, qui finissent par se rassembler au fond du liquide. Cette huile jaune, séparée à l'aide d'une pipette, a été lavée plusieurs fois avec de grandes quantités d'eau, séchée sur du chlorure de calcium, puis soumise à l'analyse. Elle a donné :

	Expérience.	Théorie.	
Carbone	26,95	C^4...	27,32
Hydrogène	5,51	H^5...	5,69
Étain	»	Sn...	66,99
			100,00

C'est donc du *stannéthyle* qui prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^4H^5SnCl + Zn = C^4H^5Sn + ZnCl.$$

A la température ordinaire, le stannéthyle forme un liquide demi-oléagineux coloré en jaune ou en jaune-brunâtre et doué d'une odeur extrêmement piquante. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il entre en ébullition à environ 150 degrés, en laissant un résidu d'étain et en dégageant des vapeurs qui se condensent sous la forme d'un liquide incolore et renfermant encore de l'étain.

Au contact de l'air, le stannéthyle attire rapidement l'oxygène, et se transforme en une poudre blanche possédant toutes les propriétés de l'oxyde de stannéthyle. Au contact du chlore, du brome, de l'iode ou des hydracides de ces corps, le stannéthyle forme immédiatement des combinaisons chlorées, bromées ou iodées. Ces réactions font ressortir l'analogie du stannéthyle avec le cacodyle.

Examen des produits gazeux. — Le gaz qui s'était formé en même temps que l'iodure de stannéthyle, a été soumis à l'analyse. Sa densité a été trouvée égale à 1,0384.

Une portion de ce gaz était absorbable par l'acide sulfurique concentré : la partie absorbée était du gaz oléfiant; le résidu était entièrement soluble dans l'alcool, sauf une trace d'azote : c'était de l'hydrure d'éthyle. A l'aide d'expériences eudiométriques fort exactes, mais dont il serait trop long de communiquer les détails, l'auteur a déterminé la composition, en centièmes, du gaz qu'il avait recueilli. Il renfermait :

	I et II.	III.
Hydrure d'éthyle	81,61	81,43
Gaz oléfiant	16,82	17,28
Azote	1,57	1,29

La densité calculée de ce mélange serait de 1,02381, chiffre qui s'accorde très-bien avec celui qui a été trouvé par l'expérience.

Il est facile d'interpréter la formation de ces deux gaz.

En effet, par l'action de l'étain sur une partie de l'éther

iodhydrique, de l'éthyle est mis en liberté et se dédouble au moment de sa formation en gaz oléfiant et en hydrure d'éthyle. La formule suivante représente cette réaction :

$$\left.\begin{matrix} 2\,C^4H^5I \\ 2\,Sn \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^4H^5H \\ C^4H^4 \\ 2\,SnI. \end{matrix}\right.$$

Lorsqu'on fait réagir à la lumière solaire de l'étain sur de l'iodure de méthyle ou sur de l'iodure d'amyle, il se forme du stannméthyle et du stannamyle, dont les combinaisons sont isomorphes avec celles que forme le stannéthyle; mais M. Frankland n'a pas encore terminé l'étude de ces nouveaux radicaux.

Action du zinc sur l'iodure de méthyle.

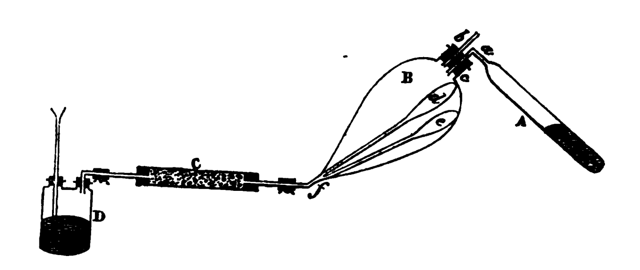
Lorsqu'on fait réagir le zinc sur l'iodure de méthyle à une température d'environ 150 degrés, le zinc se dissout peu à peu en dégageant un gaz, et il se forme une masse de cristaux blancs et un liquide incolore, mobile et fortement réfringent, qui prennent la place des matières employées. Le gaz qui s'est dégagé, en cassant la pointe effilée des tubes vides d'air dans lesquels la décomposition s'était faite, a été recueilli, comme on l'a indiqué précédemment (page 225), et a été mis de côté. Les analyses communiquées plus loin, se rapportent précisément à ce gaz.

Lorsqu'on a ajouté de l'eau au liquide mobile et aux cristaux qui restaient dans les tubes, il s'est élevé instantanément, à plusieurs pieds au-dessus du tube, une colonne enflammée. Peu à peu cependant la réaction s'est calmée, et on a pu recueillir une certaine quantité d'un gaz B dont l'analyse a fixé la véritable nature. C'était de l'hydrure de méthyle ou du gaz des marais.

Zincométhyle. — C'est la combinaison liquide qui se forme en même temps que les cristaux dans la réaction du zinc sur l'éther méthyliodhydrique. Pour la séparer de

ces cristaux, l'auteur, après avoir cassé la pointe du tube pour laisser échapper les gaz, a chauffé ce tube à une douce chaleur dans une atmosphère d'hydrogène sec.

Il a employé, pour faire cette opération, l'appareil suivant :



A est le tube dans lequel la réaction s'est opérée; sa pointe effilée est recourbée en *a* et s'engage dans le bouchon *c* du récipient B. Ce bouchon reçoit un autre tube *b*. Le récipient B se termine en pointe, et son extrémité effilée *f* se recourbe en *f* et est mise en communication avec un appareil dégageant de l'hydrogène sec. Avant de fixer le bouchon, on a introduit dans le récipient deux petites ampoules qui s'appuient sur les parois, et dont les pointes viennent s'arrêter dans la partie effilée du récipient en *f*. Quand l'appareil est ainsi disposé, on déplace tout l'air qu'il renferme en dégageant de l'hydrogène pendant un quart d'heure. Dès que l'air est entièrement chassé, après avoir bouché hermétiquement le tube *b*, on fond et on ferme à la lampe le tube effilé du récipient en *f*. On plonge alors le récipient B dans l'eau froide, et l'on chauffe doucement, à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin, le tube A dans toute sa longueur. Le liquide mobile entre en ébullition et vient distiller et se rassembler dans le récipient B. Dès que la distillation est terminée, on retire le récipient de l'eau, et, après l'avoir séché, on chauffe la paroi contre laquelle viennent s'appuyer les boules *d* et *e*. On chasse ainsi une partie

de l'air qui y était renfermé, et qui, après le refroidissement, est remplacé par le liquide distillé rassemblé en *f*. On continue maintenant à chauffer et à laisser refroidir alternativement les boules, jusqu'à ce que tout le liquide distillé y soit entré. Il est important qu'il n'en reste pas dans le récipient quand on l'ouvre; sans cela, la partie qui reste s'enflamme spontanément, et la chaleur qui résulte de cette combustion fait sortir le liquide des ampoules.

Le résidu que l'on obtient dans le tube A après la distillation, fait à peine effervescence avec l'eau et est formé par de l'iodure de zinc mélangé avec l'excès de zinc employé.

Le liquide ainsi recueilli était du zincométhyle. M. Frankland en a établi la composition à l'aide des expériences suivantes :

Ayant introduit dans l'eau le contenu d'une des ampoules, il a observé un dégagement de gaz qui a été recueilli et analysé : c'était de l'hydrure de méthyle (gaz des marais). Sa densité a été trouvée de 0,5413. La densité théorique est de 0,5528. Un volume de ce gaz a exigé, pour sa combustion, 2 volumes d'oxygène, et a formé 1 volume d'acide carbonique.

Une autre partie du liquide pesant $0^{gr},3109$ a été décomposée sous l'eau aiguisée d'acide sulfurique. L'hydrure de méthyle qui s'est dégagé a été mesuré; ramené aux conditions normales de température et de pression, le volume de ce gaz était égal à $138^{cc},15$, et son poids était de $0^{gr},0930$. Le liquide renfermant le sulfate de zinc a été décomposé par le carbonate de soude, et le zinc a été dosé à l'état d'oxyde en observant les précautions usitées en pareil cas. On a obtenu $0^{gr},2660$ de cet oxyde.

Ces expériences conduisent à la formule

$$C^2H^3Zn,$$

d'après laquelle le liquide analysé renfermerait 1 équivalent de méthyle et 1 équivalent de zinc. Cette formule exige :

	Théorie.		Expérience.
1 équivalent de méthyle........	15,00	31,56	29,91
1 équivalent de zinc...........	32,52	68,44	68,67
		100,00	98,58

Le zincométhyle est un liquide incolore, transparent et très-mobile, fortement réfringent et possédant une odeur pénétrante insupportable. Il est très-volatil.

Il s'unit directement à l'oxygène, au chlore et à l'iode, en formant des combinaisons qui ne sont pas très-stables, et que l'auteur se propose de décrire plus tard. Son affinité pour l'oxygène est plus grande que celle que possède le potassium pour ce gaz. Au contact de l'air atmosphérique, il s'enflamme instantanément et brûle avec une flamme bleue-verdâtre magnifique. Dans l'oxygène pur, il s'enflamme avec explosion, et lorsque sa vapeur est mélangée, même en petite quantité, avec des gaz inflammables, elle leur communique la propriété de s'enflammer spontanément dans l'oxygène. Le zincométhyle décompose instantanément l'eau. Cette réaction est tellement vive, qu'elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière; lorsqu'on la modère de manière à éviter une grande élévation de température, il ne se forme que deux produits, de l'oxyde de zinc et de l'hydrure de méthyle, comme le fait voir l'équation suivante :

$$C^2H^3Zn + HO = C^2H^3.H + ZnO.$$

Le gaz qui se forme en même temps que le zincométhyle dans la réaction du zinc sur l'éther méthyliodhydrique, possédait une densité de 0,79598. C'était un mélange de méthyle et d'hydrure de méthyle, dans les proportions suivantes :

	Moyenne des expériences.
Méthyle	50,20
Hydrure de méthyle...	49,80
	100,00

La densité théorique d'un pareil mélange serait de 0,795617, chiffre qui se rapproche beaucoup, comme on le voit, de celui qui a été déterminé par l'expérience.

Rien de plus facile que de se rendre compte de la formation du méthyle dans la réaction du zinc sur l'iodure de méthyle. Quant à l'hydrure de méthyle (gaz des marais), il se forme sans doute au moment où l'on ouvre les tubes, par l'action de l'eau sur la vapeur de zincométhyle, qui s'échappe en même temps que le méthyle lui-même.

En résumé, la réaction du zinc sur l'iodure de méthyle se représente par les deux équations suivantes :

$$C^2H^3I + Zn = C^2H^3 + ZnI,$$
$$C^2H^3I + 2Zn = C^2H^3Zn + ZnI.$$

Le zinkéthyle se forme exactement dans les mêmes circonstances que le zincométhyle, par l'action du zinc sur l'iodure d'éthyle. C'est un liquide incolore et transparent, qui réfracte fortement la lumière, et possède une odeur pénétrante particulière. Il est moins volatil que le zincométhyle, et est plus difficile à préparer à l'état de pureté, parce qu'il retient en dissolution une petite quantité de gaz éthyle. Ses affinités sont aussi plus faibles que celles du zincométhyle, et il ne s'enflamme spontanément que lorsqu'on l'évapore à l'air, en grandes quantités.

Lorsqu'il absorbe l'oxygène lentement, il forme un oxyde blanc amorphe. Il se combine directement avec le chlore, le brome et l'iode. Au contact de l'eau, il est décomposé instantanément en oxyde de zinc et en hydrure d'éthyle,

$$C^4H^5Zn + HO = C^4H^5.H + ZnO.$$

Le zincamyle se forme par l'action du zinc sur l'iodure d'amyle à 180 degrés. C'est un liquide incolore, transparent, et qui fume à l'air sans s'enflammer spontanément. L'eau le décompose en oxyde de zinc et en hydrure d'amyle.

Action du mercure sur l'iodure d'amyle. — Lorsqu'on expose pendant plusieurs jours, à la lumière solaire, de l'iodure de méthyle au contact du mercure, on voit le volume du métal diminuer sensiblement, et des cristaux incolores se déposer sur les parois du vase. Lorsque l'action de la lumière a éte prolongée pendant une semaine, le liquide tout entier se prend en une masse cristalline incolore. Lorsqu'on traite ces cristaux par l'éther, ils se dissolvent et peuvent être séparés ainsi très-facilement de l'excès de mercure et de l'iodure de mercure formé en même temps. Par l'évaporation spontanée de la liqueur éthérée, on obtient une masse de petites paillettes cristallines. Ces cristaux possèdent la composition suivante :

	Expériences.		Théorie.		
Carbone.......	»	3,57	C^2...	12	3,51
Hydrogène.....	»	0,90	H^3..	3	0,88
Mercure.......	»	96,05	Hg..	200	58,51
Iode..........	36,56		I....	126,84	37,10
		100,52			100,00

La combinaison analysée renfermait par conséquent de l'iode et un radical formé de 1 équivalent de méthyle et 1 équivalent de mercure (1), et que M. Frankland désigne sous le nom de *mercurométhyle* ou *hydrargyro-methylium*. Elle se forme par la combinaison de 1 équivalent de mercure avec 1 équivalent d'iodure de méthyle, sous l'influence de la lumière,

$$C^2H^3I + Hg = C^2H^3HgI.$$

L'iodure de mercurométhyle est un corps blanc, solide, cristallisant en petites paillettes nacrées, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, très-solubles dans l'éther

(1) Si l'on veut admettre, avec l'auteur, que l'équivalent du mercure est 200 au lieu de 100.

et dans l'iodure de méthyle ; quoique peu volatil, il dégage, à la température ordinaire, une odeur faible, mais désagréable. Après avoir été inspirée, sa vapeur laisse à l'arrière-bouche une saveur nauséeuse qui persiste pendant plusieurs jours. A 100 degrés, les cristaux se volatilisent rapidement dans un courant d'air. A 143 degrés, ils fondent, et la matière fondue se sublime en paillettes très-minces et très-brillantes.

Au contact des alcalis fixes et de l'ammoniaque, l'iodure de mercurométhyle se transforme en oxyde de mercurométhyle soluble dans un excès de ces réactifs. Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite de ces solutions alcalines, du sulfure de mercurométhyle sous la forme d'un précipité floconneux jaunâtre.

M. Frankland a obtenu, avec l'iodure d'amyle, une combinaison analogue à celle qui vient d'être décrite. L'iodure d'éthyle ne donne pas une réaction analogue. Exposé à la radiation solaire, au contact du mercure, il dégage un mélange d'éthyle, d'hydrure d'éthyle et de gaz oléfiant, et il se forme de l'iodure de mercure.

M. Frankland a trouvé, par quelques expériences préalables, que la plupart des métaux peuvent se combiner à l'éthyle et au méthyle. Parmi ceux qui se combinent le plus facilement, sous l'influence de la lumière, à ces radicaux organiques, il faut citer particulièrement l'arsenic, l'antimoine, le chrome, le fer, le manganèse et le cadmium.

L'auteur espère qu'il pourra communiquer bientôt les résultats des recherches qu'il a entreprises sur ces combinaisons remarquables.

En terminant son Mémoire, il discute la constitution des combinaisons organiques si remarquables dont il a le premier signalé l'existence.

Il a d'abord écarté l'hypothèse que M. Kolbe a énoncée relativement à la constitution du cacodyle, et que l'on pourrait évidemment appliquer à tous les radicaux renfer-

mant des métaux. Cette hypothèse consisterait à envisager ces radicaux comme des combinaisons conjuguées de radicaux alcooliques avec des métaux. Elle serait représentée par les formules suivantes :

Cacodyle.......... ..	$(C^2H^3)^2As$,
Oxyde de cacodyle......	$(C^2H^3)^2AsO$,
Acide cacodylique.......	$(C^2H^3)^2AsO^3$,
Stannméthyle...........	$(C^2H^3)Sn$,
Stannéthyle............	$(C^4H^5)Sn$,
Zincométhyle...........	C^2H^3Zn,
Stibéthine (stibéthyle)....	$(C^4H^5)^3Sb$, etc.

M. Frankland préfère rattacher les combinaisons dont il s'agit à certains types inorganiques, dont ils dériveraient par substitution. Il nous suffira, pour faire comprendre sa pensée, de transcrire le tableau qu'il donne dans son Mémoire :

Types inorganiques.	Dérivés organiques renfermant des métaux.	
$As\left\{\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right.$	$As\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}$	cacodyle, arsénbiméthide.
$As\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$As\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\O\end{matrix}\right\}$	oxyde de cacodyle ou d'arsénbiméthide.
$As\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$As\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\O\\O\\O\end{matrix}\right\}$	acide cacodylique, acide bimétharsénique.
$Zn\ O$	$Zn\ (C^2H^3)$	zincométhyle, zincométhide.
$Zn\left\{\begin{matrix}O\\O^2\end{matrix}\right.$	$Zn\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\O^2\end{matrix}\right\}$	oxyde de zincométhyle, zincométhide.
$Sb\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$Sb\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}$	stibéthine, antimoteréthide.

Types inorganiques.	Dérivés organiques renfermant des métaux.	
$Sb\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$Sb\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\O\\O\end{matrix}\right\}$	oxyde de stibéthine ou d'antimoteréthide.
$Sb\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$Sb\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\O\end{matrix}\right\}$	oxyde de stibéthylium ou d'antimoquadréthylium.
$Sn\ O$	$Sn\ (C^4H^5)$	stannéthyle, stannéthide.
$Sn\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$	$Sn\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\O\end{matrix}\right\}$	oxyde de stannéthyle.
$Hg\left\{\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right.$	$Hg\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\I\end{matrix}\right\}$	iodure de mercurométhyle ou de mercurométhide.

Sur quelques produits cristallins de l'Opium ; par M. Anderson (1).

De toutes les bases renfermées dans l'opium, il n'y a, d'après M. Anderson, que la morphine, la codéine, la papavérine et la narcotine dont la composition soit parfaitement connue. La porphyroxine, l'opianine, la thébaïne, la pseudomorphine, la narcéine et la méconine ont été incomplétement étudiées, et réclament, par conséquent, de nouvelles recherches. Dans le Mémoire dont nous allons rendre compte, M. Anderson a fait connaître les expériences qu'il a entreprises sur la narcéine, la thébaïne, et sur quelques produits de décomposition de la narcotine.

Pour préparer les matériaux de ses recherches, M. Anderson a utilisé l'eau mère noire que l'on sépare des cris-

(1) *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, vol. XXX, part. III, page 347 ; et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, tome X, page 179.

taux de chlorhydrate de morphine obtenus par la méthode de Robertson, de Grégory (précipitation de l'infusion d'opium par le chlorure de calcium), etc. Cette eau mère est étendue avec de l'eau filtrée et précipitée par l'ammoniaque. On obtient ainsi un précipité grenu et fortement coloré, que l'on recueille sur un filtre et qu'on exprime rapidement à l'aide d'une presse. On le délaye ensuite dans un peu d'eau, et on l'exprime de nouveau. Cette opération est répétée plusieurs fois. Le précipité ainsi obtenu renferme de la narcotine, beaucoup de résine, et un peu de thébaïne; la liqueur filtrée renferme la narcéine.

Une partie du précipité exprimé est soumise à l'ébullition avec de l'alcool rectifié. Par le refroidissement, on obtient des cristaux impurs de narcotine. On emploie l'eau mère pour dissoudre une nouvelle quantité du précipité, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que tout ait été dissous.

Les cristaux de narcotine impure, après avoir été lavés avec une petite quantité de potasse concentrée, puis à l'eau pure, sont dissous dans l'alcool bouillant.

L'eau mère alcoolique, d'où les premiers cristaux colorés de narcotine impure s'étaient déposés, laisse, après la distillation, une masse amorphe foncée qui renferme beaucoup de résine, peu de narcotine, et toute la narcéine. Cette masse est traitée par l'acide acétique étendu et chaud qui dissout les bases, et une petite quantité de résine. En ajoutant à cette dissolution du sous-acétate de plomb, on précipite la résine et la narcotine, tandis que la thébaïne reste en dissolution. Pour l'obtenir, on décompose la liqueur filtrée par l'acide sulfurique, on sépare le sulfate de plomb par le filtre, et l'on précipite la thébaïne par l'ammoniaque. Purifiée au charbon animal et cristallisée dans l'alcool bouillant, cette base se présente sous la forme de paillettes brillantes.

La narcéine est contenue dans la liqueur ammoniacale primitive que l'on a séparée du premier précipité. Cette

liqueur est mélangée avec une solution d'acétate de plomb; il se forme un précipité gris-brunâtre qne l'on sépare par le filtre. L'excès de plomb ayant été précipité dans la liqueur filtrée par l'acide sulfurique, on neutralise cette liqueur par l'ammoniaque, et on l'évapore à une douce chaleur. A un certain degré de concentration, il se forme une pellicule à la surface, et il se dépose, par le refroidissement, une matière cristalline dont la quantité augmente au bout de quelques jours. Cette matière, quelquefois blanche, ordinairement un peu colorée en brun, est recueillie sur une toile, et dissoute dans une grande quantité d'eau bouillante. Par le refroidissement, la liqueur se remplit de cristaux fins et soyeux de narcéine, que l'on sépare, à l'aide de l'alcool bouillant, de quelques traces de sulfate de chaux.

La solution alcoolique, décolorée par le charbon animal, laisse déposer la narcéine parfaitement pure.

Narcéine. — Cette base cristallise en aiguilles fines et soyeuses qui forment une masse volumineuse et légère. Ces cristaux, qu'il est facile d'obtenir très-blancs, sont peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, très-solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. L'ammoniaque et les solutions étendues de potasse et de soude dissolvent la narcéine plus facilement que l'eau pure; mais une solution concentrée de potasse la précipite, même de sa solution chaude, sous la forme d'une huile qui reste longtemps liquide.

Bouillie avec l'acide nitrique étendu, elle colore la liqueur en jaune, et lorsqu'on sature la solution par la potasse, elle dégage une odeur de base volatile. L'acide nitrique concentré décompose la narcéine à froid en formant de l'acide oxalique. L'acide sulfurique concentré la dissout à froid en formant une liqueur d'un rouge intense, qui passe au vert lorsqu'on la chauffe. L'acide chlorhydrique concentré la dissout complétement, sans produire la teinte

bleue que Pelletier regardait comme caractéristique de la narcéine.

M. Anderson a trouvé dans cette base, desséchée à 110 degrés:

	Anderson.		Théorie.	Pelletier.	Couerbe.
Carbone..	59,64	59,03	59,63	54,02	56,42
Hydrogène	6,38	6,45	6,28	6,52	6,66
Azote.....	3,10	3,30	3,02	4,33	4,76
Oxygène..	»	»	31,09	»	»
			100,00		

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{46} H^{29} Az O^{18},$$

qui a été vérifiée par l'analyse du chlorhydrate de narcéine, et par celle du chlorhydrate double de narcéine et de platine.

Le chlorhydrate de narcéine ($C^{46} H^{29} Az O^{18}, H Cl$) forme des groupes d'aiguilles concentriques, ou quelquefois de gros prismes courts, acides, et très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le chlorhydrate double de narcéine et de platine

$$C^{46} H^{29} Az O^{18}, H Cl + Pt Cl^2,$$

forme une poudre cristalline, ou même de petits cristaux prismatiques.

Thébaïne. — Cette base cristallise en lamelles carrées de sa solution alcoolique ou éthérée. Elle est insoluble dans l'eau, et soluble, surtout à chaud, dans l'alcool et dans l'éther. Elle se dissout rapidement dans les acides, en formant des sels qu'il est impossible d'obtenir, avec la solution aqueuse, à l'état cristallisé. Elle est insoluble dans la potasse et dans l'ammoniaque. L'acide sulfurique la colore en rouge foncé. L'acide nitrique l'attaque déjà à froid en dégageant des vapeurs rouges, et en formant une solution

jaune qui, traitée par la potasse, laisse dégager une base volatile.

La thébaïne se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique; cette solution se colore par l'évaporation, et laisse déposer une matière résineuse incomplétement soluble dans l'eau. L'acide sulfurique, d'une densité de 1,300, dissout la thébaïne à froid; lorsqu'on chauffe doucement la liqueur, il s'en dépose une matière résineuse demi-solide qui se dissout lentement dans l'eau bouillante, et qui se sépare par le refroidissement sous la forme d'un sel peu soluble et en cristaux microscopiques. Le chlore et le brome décomposent la thébaïne rapidement en formant des produits résineux.

Les analyses de la thébaïne ont donné les résultats suivants :

	Anderson. Thébaïne séchée à 100°.			Théorie.	Pellet.	Couerbe.	Kane.
Carbone.	73,10	73,14	73,01	73,31	91,09	71,07	73,39
Hydrog.	7,10	6,98	7,04	6,75	6,29	6,47	6,78
Azote...	4,39	4,47	»	4,50	4,40	6,38	6,94
Oxygène.	»	»	»	15,44	»	»	»
				100,00			

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{38} H^{21} Az O^{6}.$$

Pour obtenir le chlorhydrate de thébaïne, l'auteur mélange la thébaïne avec une petite quantité d'alcool concentré, et ajoute au mélange de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la thébaïne soit dissoute. Si l'on a eu soin d'éviter un excès d'acide chlorhydrique, le sel se dépose, par le repos, sous la forme de beaux cristaux rhomboïdaux.

Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau; leur solution aqueuse ne donne, à l'évaporation, qu'une masse résineuse. Ils se dissolvent assez difficilement dans l'alcool, et sont in-

solubles dans l'éther. Ils renferment

$$C^{38}H^{21}AzO^{6}, HCl + 2HO.$$

Le chlorhydrate se combine au chlorure de platine pour former un sel double qui renferme, d'après l'auteur,

$$C^{38}H^{21}AzO^{6}, HCl + PtCl^{2} + 2HO.$$

Action de l'acide nitrique sur la narcotine — L'acide nitrique concentré réagit avec énergie sur la narcotine; il se dégage déjà à froid des vapeurs rouges, et il se forme une masse résineuse épaisse et rouge. L'auteur a étudié l'action que l'acide nitrique faible exerce sur la narcotine. Trente grammes de cette base ont été digérés à une température de 49 degrés, avec 105 grammes d'acide nitrique d'une densité de 1,400, préalablement étendus de 300 grammes d'eau. La narcotine fond en une masse jaunâtre qui se dissout peu à peu par l'agitation, sans dégager des vapeurs rouges. Lorsque la dissolution est presque complète, il commence à se former un précipité blanc dont la quantité augmente peu à peu, jusqu'à ce que la liqueur se trouve remplie de flocons cristallins volumineux. Ces flocons, recueillis par la filtration sur un tampon d'amianthe, lavés avec de l'eau et dissous dans une grande quantité d'alcool bouillant, forment, par le refroidissement, de petites aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, un peu plus solubles dans l'alcool bouillant, un peu solubles dans l'éther. L'acide sulfurique concentré les dissout à froid, et la solution jaune se colore à chaud en rouge cramoisi. L'auteur appelle ce produit *teropiammon*. Il y a trouvé :

	Produit séché à 100°.		Théorie.
Carbone.......	59,16	59,04	58,91
Hydrogène.....	4,97	4,99	4,74
Azote........	2,18	2,06	2,29
Oxygène.......	»	»	34,06
			100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{60}H^{29}AzO^{26}.$$

M. Anderson avait d'abord confondu ce produit avec l'opiammon de M. Wöhler, mais il s'en distingue en ce qu'il ne forme pas d'acide xanthopénique par l'action de la potasse. Voici, du reste, la manière dont il faut concevoir la formation de ces deux produits :

q. d'ac. opianique.	$C^{40}H^{20}\ O^{20}$	3 éq. d'ac. opianique.	$C^{60}H^{30}\ O^{30}$
q. d'ammoniaque.	$H^{3}Az$	1 éq. d'ammoniaque.	$H^{3}Az$
	$C^{40}H^{23}AzO^{20}$		$C^{60}H^{33}AzO^{30}$
q. d'eau........	$H^{4}\ O^{4}$	4 éq. d'eau........	$H^{4}\ O^{4}$
q. d'opiammon (diopiammon)........	$C^{40}H^{19}AzO^{16}$	1 éq. de teropiammon.	$C^{60}H^{29}AzO^{26}$

La liqueur dont on a séparé le teropiammon est jaune, et laisse déposer, lorsqu'on la sursature par la potasse, une poudre cristalline. Cette poudre est la cotarnine, que l'on obtient facilement par ce procédé. Dans la liqueur alcaline d'où elle s'était déposée, l'auteur a trouvé de l'acide opianique, de l'acide hémipinique, et une autre substance qui a été désignée sous le nom d'*opianyle*. Pour isoler ces trois substances, il réduit la liqueur alcaline à un petit volume, et, après avoir séparé les cristaux de nitre, il reprend l'eau mère sirupeuse par l'alcool, distille l'alcool, et traite le résidu de la distillation par l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité qui renferme l'acide opianique, l'acide hémipinique et l'opianyle.

Opianyle. — L'opianyle ne se forme que lorsque l'oxydation de la narcotine marche d'une manière régulière et modérée. Pour l'obtenir, l'auteur traite par une grande quantité d'eau bouillante le précipité mixte qui le renferme. Par le refroidissement, l'opianyle cristallise en longues aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante. A l'état sec, ces cristaux fon-

dent à 110 degrés, et le liquide fondu se solidifie à 104°,5. Ils se dissolvent dans l'alcool et dans l'éther; l'acide sulfurique les dissout à froid, et cette solution prend, lorsqu'on la chauffe, une belle teinte pourpre. Les alcalis et l'ammoniaque ne les dissolvent pas mieux que l'eau pure.

Séchée à 100 degrés, l'opianyle renferme :

				Théorie.
Carbone....	61,49	61,76	61,65	61,85
Hydrogène..	5,32	5,43	5,21	5,15
Oxygène....	»	»	»	33,00
				100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{20}H^{10}O^{8}.$$

L'opianyle offre, d'après M. Anderson, des rapports de composition remarquables avec l'acide opianique et l'acide hémipinique. Ces rapports sont exprimés par les formules suivantes :

Opianyle.............	$C^{20}H^{10}O^{8}$;
Acide opianique.......	$C^{20}H^{10}O^{10}$;
Acide hémipinique.....	$C^{20}H^{10}O^{12}$.

L'équation suivante représente la réaction qui donne naissance à la cotarnine et à l'opianine :

$$\underbrace{C^{46}H^{25}AzO^{14}}_{\text{Narcotine.}} + 2O = \underbrace{C^{26}H^{13}AzO^{6}}_{\text{Cotarnine.}} + \underbrace{C^{20}H^{10}O^{8}}_{\text{Opianyle.}} + 2HO.$$

Une fois, M. Anderson a obtenu, par la décomposition de la narcotine, une substance qui ressemble beaucoup à l'opianyle, mais qui s'en distinguait par son point de fusion situé à 96°,1. D'après une analyse qu'il en a faite, il regarde cette substance comme l'hydrate d'opianyle

$$C^{20}H^{10}O^{8} + HO.$$

L'acide opianique a été obtenu par l'évaporation de la liqueur d'où l'opianyle s'était déposée. Les analyses que

l'auteur en a faites s'accordent avec la formule

$$C^{20}H^{10}O^{10}$$

proposée par Berzelius. L'éther opianique, qui forme des aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, renferme

$$C^{4}H^{5}O, C^{20}H^{9}O^{9}.$$

L'acide hémipinique se dépose lorsqu'on réduit par l'évaporation la liqueur d'où l'acide opianique s'est déposé. On l'obtient incolore et exempt d'acide opianique en précipitant la solution par l'acétate de plomb, et en décomposant l'hémipinate de plomb par l'hydrogène sulfuré. M. Anderson y a trouvé :

	Expérience.	Théorie.
Carbone..........	53,17	53,14
Hydrogène........	4,64	4,42
Oxygène..........	»	42,44
		100,00

Il propose pour cet acide la formule

$$C^{20}H^{10}O^{12},$$

double de celle qu'admet M. Wöhler. Il fonde son opinion sur l'existence d'un sel de potasse acide et d'un éther acide, et regarde, par conséquent, l'acide hémipinique comme un acide bibasique. L'hémipinate acide de potasse

$$KO, HO, C^{20}H^{8}O^{10}$$

forme des tables hexagonales épaisses, solubles dans l'éther et dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

L'acide éthérohémipinique a été obtenu en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution d'acide hémipinique dans l'alcool. Il forme des faisceaux d'aiguilles volumineuses, peu solubles dans l'eau froide, et un peu plus solubles dans l'eau bouillante. A l'état sec, ces cristaux fondent à 132°,2 ; dans l'eau bouillante, ils fondent déjà en un liquide incolore. Leur solution est très-acide ; elle ne pré-

cipite ni les sels de plomb ni les sels d'argent, mais elle donne, avec le sesquichlorure de fer, un volumineux précipité brun-jaunâtre. L'auteur y a trouvé :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	56,45	56,69
Hydrogène........	5,67	5,51
Oxygène..........	»	37,80
		100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5O \\ HO \end{matrix}\right\} C^{20}H^8O^{10}.$$

La combinaison cristallisée renferme encore 3 équivalents d'eau.

Action de l'acide nitrique sur la cotarnine. — Les produits de la réaction de l'acide nitrique sur la cotarnine sont complexes. Lorsqu'on emploie de l'acide concentré, il se forme de l'acide oxalique; mais, avec l'acide nitrique étendu, on donne naissance à un autre acide qui reste dissous dans l'acide nitrique. Cet acide, qui a été découvert par M. Wöhler, a été appelé *acide apophyllénique*. Pour le préparer, l'auteur dissout la cotarnine dans l'acide nitrique étendu de deux fois son volume d'eau, et ajoute à la liqueur de l'acide nitrique concentré; le mélange, chauffé à l'ébullition, laisse dégager des vapeurs rouges abondantes. Au bout de quelque temps, on prend une portion de la liqueur, et on la mélange avec beaucoup d'alcool et d'éther. Si au bout de peu de temps il se forme dans ce mélange des cristaux, on traite toute la liqueur de la même manière. Dans le cas contraire, il faut prolonger la digestion de la solution nitrique.

Le liquide alcoolique et éthéré, abandonné à lui-même pendant vingt-deux heures, laisse déposer des cristaux que l'on sépare par le filtre, et qui constitue l'acide apophyllénique. Cet acide peut être obtenu en cristaux hydratés ou

anhydres. Il est soluble dans l'eau, mais non dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout aussi dans l'acide sulfurique concentré. Il fond à 205 degrés, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Tous les sels qu'il forme sont très-solubles. Séché à 100 degrés, il renferme :

	Expérience.		Théorie.
Carbone........	52,70	52,88	53,04
Hydrogène......	3,88	4,12	3,86
Azote...........	7,37	»	7,73
Oxygène........	»	»	35,37
			100,00

Ces analyses conduisent à la formule

$$C^{16}H^{7}AzO^{8},$$

qui a été vérifiée par l'analyse du sel d'argent,

$$AgO,\ C^{16}H^{6}AzO^{7}.$$

M. Anderson a analysé également un sel double formé d'apophyllénate et d'azotate d'argent

$$AgO,\ C^{16}H^{6}AzO^{7} + AgO,\ AzO^{5}.$$

L'acide apophyllénique ne diffère de l'acide anthranilique que par les éléments de 2 équivalents d'acide carbonique, comme le fait voir l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{16}H^{7}AzO^{8}}_{\text{Ac. apophylléniq.}} = \underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{4}}_{\text{Ac. anthraniliq.}} + 2\,CO^{2}.$$

M. Wöhler a annoncé que l'acide apophyllénique donnait de la quinoléine par la distillation; M. Anderson, de son côté, regarde comme plus probable que cette distillation donne naissance à de l'aniline. Cependant il n'a pas pu donner une démonstration expérimentale de cette réaction.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur l'iris qui se voit à la surface de l'eau;
par M. J.-J. Walker (1).

Lorsqu'une nappe d'eau est placée entre un observateur et un nuage de pluie, à l'opposé du soleil, on aperçoit souvent à la surface de l'eau un iris coloré comme l'arc-en-ciel ordinaire, et qui ressemble, au premier abord, à l'image de cet arc-en-ciel. Il est bien évident que l'arc-en-ciel ne saurait donner une image comme un objet lumineux, et que le phénomène mérite une autre explication. Celle qu'indique M. Walker est très-simple et tout à fait satisfaisante.

Lorsque la lumière solaire tombe sur un nuage pluvieux, l'arc-en-ciel ordinaire est produit, comme on sait, par les gouttes de pluie situées de telle manière que leurs rayons efficaces parviennent à l'œil de l'observateur. S'il existe une nappe d'eau entre l'observateur et le nuage, il y a évidemment un système de gouttes de pluie dont les rayons efficaces peuvent parvenir à l'œil après s'être réfléchis à la surface de l'eau. Ce sont ces rayons qui produisent l'iris vu à la surface de l'eau, lorsque leur intensité est convenable; il est clair que le système de gouttes de pluie d'où ils proviennent est entièrement différent du système qui produit soit le premier, soit le deuxième arc-en-ciel.

Il est d'ailleurs facile de déterminer la forme de l'apparence lumineuse dont il s'agit. Considérons, en effet, le système des rayons réfléchis qui viennent passer par l'œil de

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. V, p. 439; juin 1853.

l'observateur. Si l'on prolonge, au-dessous de la surface réfléchissante horizontale, les rayons incidents correspondants, ils passeront tous par un point (A) situé sur la perpendiculaire abaissée de l'œil sur la surface réfléchissante, à une distance égale à la hauteur verticale de l'œil. D'autre part, si ces rayons incidents sont des rayons efficaces, ils feront tous, avec la ligne droite menée du soleil au point (A), le même angle ρ déterminé par la théorie connue de l'arc-en-ciel. Ils constitueront donc un cône de révolution ayant pour axe la droite menée du soleil au point (A), et pour demi-angle au sommet l'angle ρ, et l'intersection de ce cône avec le plan réfléchissant sera le lieu des points où l'œil apercevra l'apparence colorée dont il s'agit. Ce lieu sera évidemment une branche d'hyperbole tournant sa convexité vers l'œil; il n'est pas difficile de voir que le violet doit être du côté de la concavité, et le rouge du côté de la convexité. Il résulte de cette théorie que les gouttes de pluie qui produisent l'iris horizontal sont situées au-dessous de celles qui produisent l'iris ordinaire, à une distance double de la hauteur de l'œil au-dessus du plan horizontal.

Mémoire sur les changements de température que produit un courant galvanique en traversant la surface de contact de deux métaux de nature différente; par M. de Quintus Icilius (1).

Tous les physiciens connaissent l'expérience célèbre par laquelle Peltier a démontré que l'effet calorifique, produit par un courant électrique au point de soudure de deux métaux de nature différente, dépend de la direction du courant. M. de Quintus Icilius s'est proposé de rechercher les lois de ce phénomène.

Si deux barreaux d'un même métal sont soudés aux deux extrémités d'un barreau d'un autre métal, et si un courant

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. LXXXIX, p. 377, juillet 1853.

électrique traverse le système, il résulte de l'observation de Peltier que les deux soudures successives prendront des températures différentes. Par conséquent, si l'on arrête le courant électrique et si l'on fait immédiatement communiquer le système des trois barreaux avec un galvanomètre, il se produira un courant électrique dont la direction et l'intensité pourront faire connaître le sens et la grandeur de la différence de température des deux soudures. Tel est le principe de la méthode employée par M. de Quintus Icilius. Il a l'avantage de donner des résultats indépendants de l'échauffement des métaux eux-mêmes.

Afin de donner plus d'intensité aux phénomènes, l'auteur a pris, au lieu d'un système de trois barreaux, une pile thermo-électrique de trente-deux couples bismuth et antimoine. Un commutateur, qu'il est inutile de décrire, permettait de faire communiquer, à volonté, la pile thermo-électrique, soit avec un élément voltaïque de Bunsen, soit avec un galvanomètre. Ce dernier instrument était construit suivant la disposition imaginée par M. Wilhelm Weber. L'aiguille était un barreau d'acier suspendu par un fil de cocon à l'intérieur d'une enveloppe épaisse de cuivre, destinée à amortir les oscillations; autour de cette enveloppe étaient enroulés deux fils de cuivre, qu'on pouvait faire communiquer ensemble de deux manières différentes, de façon que le courant dût les traverser successivement dans le même sens ou se partager également entre eux. La durée d'une oscillation complète de l'aiguille était d'environ 9 secondes.

Les expériences présentaient une difficulté particulière. En effet, on faisait d'abord circuler le courant voltaïque à travers la pile thermo-électrique, puis on mettait celle-ci en communication avec le galvanomètre. Or le courant produit par l'échauffement inégal des soudures, qui s'observait alors, devait s'affaiblir assez promptement, par suite du rétablissement de l'égalité de température dans la pile.

Il s'agissait donc d'apprécier l'intensité initiale d'un courant incessamment variable, et l'on sait que les méthodes généralement usitées ne permettent guère de mesurer que l'intensité d'un courant constant, ou la quantité d'électricité d'un courant de très-courte durée. M. de Quintus Icilius a tourné cette difficulté par la méthode suivante :

On déterminait d'abord la position d'équilibre de l'aiguille au moyen de quatre observations séparées par des intervalles de 9 secondes (1). Ensuite, à un instant marqué par le pendule d'une horloge astronomique, on mettait l'élément voltaïque en rapport avec la pile thermo-électrique, et on notait l'indication d'une boussole des tangentes traversée par le courant; 30 secondes après, par un mouvement rapide du commutateur, on faisait communiquer la pile thermo-électrique avec le galvanomètre, et l'on observait six élongations successives de l'aiguille. Cela fait, on ramenait l'aiguille au repos par l'action d'un barreau aimanté, et l'on faisait successivement une deuxième série d'observations, en ayant soin de donner au courant voltaïque une direction contraire à la précédente, une troisième série en lui laissant cette direction, une quatrième et une cinquième séries en revenant à la direction primitive, et ainsi de suite. En prenant la moyenne d'un grand nombre de séries, on éliminait l'influence qu'aurait pu avoir un faible reste d'échauffement des soudures, car il est clair que, si les observations de la deuxième série étaient trop faibles par suite de l'influence persistante du premier courant voltaïque, les observations de la troisième série devaient, par une raison analogue, donner des résultats trop forts.

Tous ces nombres étant obtenus, on pouvait, à l'aide

---

(1) Cet intervalle étant précisément la durée d'une oscillation de l'aiguille, il est clair que la moyenne de quatre observations donnait la position d'équilibre de l'aiguille, indépendamment de toute petite oscillation accidentelle.

des méthodes données par M. Wilhelm Weber, calculer l'intensité du courant constant qui, étant supposé persister pendant l'intervalle de deux élongations successives, aurait produit précisément les deux élongations observées. Or il est arrivé qu'en faisant le calcul pour chacune des oscillations successives de l'aiguille, on a trouvé six intensités moyennes qui, dans les diverses expériences, ont toutes varié proportionnellement à l'intensité du courant voltaïque par lequel l'échauffement de la pile était produit. On a pu évidemment conclure de là que le courant thermo-électrique résultant de cet échauffement était proportionnel au courant voltaïque. Le tableau suivant contient, pour dix-neuf séries d'expériences, la valeur du rapport des six intensités moyennes du courant thermo-électrique à l'intensité du courant voltaïque :

NUMÉROS des séries.	RAPPORT DES INTENSITÉS MOYENNES DU COURANT THERMO-ÉLECTRIQUE A L'INTENSITÉ DU COURANT VOLTAÏQUE.						INTENSITÉ du courant voltaïque.
	1	2	3	4	5	6	
1	193,04	100,46	54,88	31,22	17,93	10,64	0,61943
2	193,27	100,34	54,79	30,62	17,59	10,09	0,62003
3	193,88	100,90	55,18	30,98	17,89	10,28	0,68165
4	194,49	101,13	55,40	31,07	18,11	10,47	0,76844
5	196,45	101,96	55,90	32,15	18,04	10,45	0,77330
6	193,93	101,04	55,45	31,24	18,03	10,51	0,77886
7	194,79	101,11	55,15	30,98	17,89	10,28	0,77960
8	191,33	98,60	53,83	30,02	17,10	9,75	0,79728
9	195,66	101,47	55,45	31,24	18,03	10,51	0,80157
10	194,97	101,13	55,05	30,93	17,70	10,21	0,81298
11	195,26	102,17	56,43	32,13	18,68	11,05	0,81587
12	196,33	102,19	56,10	31,53	18,20	10,55	0,77470
13	190,30	98,91	53,94	30,20	17,29	9,97	0,79643
14	193,21	100,51	54,72	30,64	17,55	10,12	0,94302
15	194,69	102,06	55,55	31,12	17,93	10,36	1,0765
16	193,97	100,63	54,90	30,69	17,77	10,09	1,1411
17	195,24	101,82	54,41	32,64	17,94	10,32	1,0809
18	194,34	101,06	55,10	30,82	17,70	10,27	1,1387
19	198,88	103,38	56,46	31,67	18,22	10,43	2,0658

Les intensités du courant voltaïque ayant varié dans le rapport de 0,619 à 2,066, on peut regarder ces expériences comme justifiant pleinement l'hypothèse d'une proportionnalité.

Ainsi, il est démontré qu'un courant voltaïque qui traverse une pile thermo-électrique établit entre les soudures paires et impaires une différence de température qui est proportionnelle à sa propre intensité. Il n'est pas bien sûr que la proportionnalité soit rigoureuse, car les nombres du tableau précédent, qui répondent aux plus fortes intensités du courant voltaïque, sont généralement un peu plus grands que ceux qui répondent aux intensités plus faibles. Mais l'exactitude approximative de la loi ne saurait être révoquée en doute.

De là résulte une conséquence intéressante : Si l'inégalité d'échauffement des soudures produite par un courant voltaïque varie proportionnellement au carré de l'intensité, on sait, d'autre part, que l'échauffement des barreaux dans les points qui ne sont point voisins des soudures varie proportionnellement au carré de l'intensité. Donc les deux phénomènes suivent une marche entièrement différente, et, à mesure que l'intensité du courant augmente, l'influence de l'inégal échauffement des soudures doit devenir de moins en moins sensible. On comprend, de la sorte, pourquoi Peltier et Möser n'ont pu observer un refroidissement des soudures qu'en opérant avec des courants d'une très-faible intensité.

Note additionnelle sur le changement de réfrangibilité des rayons lumineux ; par M. Stokes (1).

Dans une leçon publique à l'*Institution royale de Londres,* M. Stokes a décrit quelques nouvelles expériences

(1) *The Athenæum,* numéro du 2 juillet 1853.

très-curieuses sur le phénomène qui fait l'objet de l'important Mémoire analysé dans le volume précédent de ces *Annales*.

Les premières de ces expériences se rapportent à la composition remarquable de la radiation émanée de la flamme d'un morceau de soufre brûlant dans l'oxygène. Cette radiation contient un très-grand nombre de rayons invisibles, plus réfrangibles que les rayons violets, et par conséquent tout à fait susceptibles de produire le phénomène de la vraie diffusion. De là une expérience assez piquante. On écrit quelques mots sur du papier ordinaire avec un des liquides suivants : dissolution de quinine, dissolution d'esculine, teinture alcoolique de *Datura stramonium ;* les caractères, une fois secs, sont complétement invisibles à la lumière d'un bec de gaz et se montrent avec une teinte bleuâtre dès qu'on les éclaire à l'aide de la flamme du soufre. Si l'on met entre l'œil et le papier une couche mince d'une solution très-étendue de chromate de potasse, les caractères demeurent visibles; ils disparaissent si la dissolution est placée entre la flamme du soufre et le papier.

M. Stokes indique ensuite comme un perfectionnement très-utile de la méthode expérimentale, la substitution des prismes et des lentilles de quartz aux prismes et aux lentilles de verre. Le quartz laisse passer les rayons chimiques en bien plus grande proportion que le verre, et l'on obtient de cette façon des spectres qui s'étendent au delà du violet deux fois plus loin que les spectres chimiques ordinaires.

On obtient encore un avantage marqué en substituant à la lumière solaire l'arc lumineux d'une pile voltaïque très-puissante. En faisant usage de cette source de lumière et d'un système convenable de prismes et de lentilles de quartz, M. Stokes a obtenu un spectre six fois plus étendu

que le spectre ordinaire, et sillonné dans toute sa longueur de raies transversales brillantes. L'interposition d'une lame de verre fait disparaître la plus grande partie de ce spectre. L'étincelle d'une batterie électrique fortement chargée a donné un spectre à peu près aussi étendu que le précédent, mais composé seulement de quelques bandes étroites, disjointes par de grands intervalles vides.

Enfin, en répétant pendant l'hiver et le printemps les expériences qu'il avait déjà faites pendant l'été, M. Stokes a constaté que notre atmosphère exerce une absorption très-sensible et très-variable sur les rayons chimiques. Cette absorption paraît atteindre son maximum en hiver, et son minimum en été.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AOUT 1853.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim	A MIDI.	à MIDI.
1	758,58	+20,9		757,39	+23,0		755,33	+25,0		754,20	+20,3		+25,3	+11,7	Nuageux.............	O. S. O.
2	755,56	+19,6		756,21	+20,8		756,02	+22,8		757,13	+19,1		+23,6	+15,7	Nuageux	N.
3	757,07	+20,4		756,32	+24,2		755,59	+25,9		755,31	+22,0		+25,4	+15,8	Très-nuageux	N.
4	754,94	+21,6		754,78	+25,3		754,06	+27,4		755,36	+21,3		+27,5	+14,9	Beau......	O.
5	757,88	+20,0		758,27	+21,1		758,14	+22,3		759,26	+17,3		+22,8	+15,0	Très-nuageux.	N. E. fort.
6	762,08	+17,8		761,98	+19,8		761,40	+21,0		761,99	+17,9		+21,4	+11,8	Très-nuageux.........	N. N. E. fort.
7	762,18	+18,0		761,40	+20,6		760,50	+21,7		761,35	+16,5		+22,7	+11,9	Couvert.	N. O.
8	761,53	+17,3		761,37	+19,8		760,80	+21,5		760,86	+17,6		+21,9	+13,2	Beau; quelq. nuages.	N. E.
9	762,08	+17,0		762,03	+19,2		761,82	+20,6		762,61	+17,9		+21,0	+11,8	Couvert....	E.
10	763,21	+20,1		762,16	+22,6		761,53	+24,8		761 61	+20,7		+25,2	+13,4	Beau............... .	E.
11	761,46	+20,9		760,42	+23,4		759,37	+25,0		759,76	+19,4		+25,1	+14,5	Nuageux.............	N. E.
12	759,58	+19,2		759,10	+23,4		758,38	+24,6		758,48	+19,6		+24,6	+14,0	Nuageux..............	E. N. E.
13	757,74	+20,3		756,77	+24,3		755,66	+25,4		755,58	+20,5		+25,9	+13,8	Vaporeux.	E.
14	753,56	+20,5		753,25	+23,3		752,75	+24,9		753,38	+19,5		+25,3	+17,7	Couvert..............	E. N. E.
15	756,23	+16,0		756,30	+18,6		756,59	+18,5		756,61	+14,2		+19,6	+14,7	Couvert..............	N. O.
16	752,90	+18,2		752,00	+20,2		750,22	+18,8		747,82	+16,1		+19,9	+10,9	Couvert..............	S. E.
17	749,94	+17,9		748,86	+18,4		748,98	+14,6		751,43	+12,8		+18,5	+11,4	Pluie.	S. O. fort.
18	756,10	+16,5		756,76	+20,8		756,42	+21,7		756,66	+16,0		+22,1	+10,9	Couvert..............	O. S. O.
19	757,63	+22,0		757,31	+25,6		756,60	+25,8		756,10	+22,2		+27,2	+13,4	Nuageux.	N. O.
20	755,74	+21,5		755,94	+26,9		755,55	+29,6		757,03	+21,9		+29,9	+17,5	Pluie.........	S. S. E. fort.
21	758,08	+24,0		757,14	+27,8		756,38	+26,6		754,62	+25,4		+28,6	+18,0	Très-nuageux....	S.
22	754,15	+20,4		753,66	+22,5		752,80	+22,8		751,54	+20,5		+23,6	+19,9	Couvert..............	N. N. O.
23	749,62	+26,2		750,91	+25,5		750,37	+22,2		751,39	+17,7		+26,7	+18,4	Couvert....	S. O. fort.
24	750,76	+18,0		750,68	+19,1		749,88	+20,3		752,16	+15,4		+19,8	+15,1	Couvert..............	S. E.
25	754,11	+18,1		753,18	+20,6		751 70	+20,8		748,84	+18,0		+21,9	+11,8	Nuageux..............	O. S. O.
26	747,43	+19,9		746,12	+21,5		746,59	+15,3		747,01	+15,3		+22,2	+14,9	Couvert............	S. S. O. viol
27	749,46	+17,0		749,74	+19,4		749,71	+19,5		750,29	+15,3		+20,8	+13,1	Éclaircies.	O. S. O. tr.-f.
28	752,36	+17,4		752,69	+19,9		753,18	+20,6		754,66	+13,9		+21,2	+12,7	Nuageux..............	O. S. O.
29	751,84	+13,4		752,74	+12,9		755,20	+15,2		758,92	+12,0		+15,5	+11,2	Couvert........... ..	N. N. O. fort
30	759,93	+17,7		759,24	+18,5		758,28	+19,7		757,82	+14,7		+20,1	+10,8	Nuageux....... . ..	S.
31	757,70	+17,6		757,40	+19, 5		756,92	+18,7		758,21	+13,7		+20,2	+11,1	Couvert..............	S. S. O.
1	759.51	+19,3		759,19	+21,6		758,52	+23,3		758,97	+19,1		+23,7	+13,5	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	756,09	+22,5		755,67	+22,5		755,05	+22,9		754,28	+18,2		+23,8	+13,9	... Moy. du 11 au 20	Cour. 7,16
3	753,22	+19,0		753,05	+20,6		752,82	+20,1		753,22	+16,3		+21,9	+14,3	... Moy. du 21 au 31	Terr. 5,52
	756,17	+20,2		755,87	+21,6		755,38	+22,0		755,42	+17,8		+23,1	+13,9	...Moyenne du mois..... + 18°,5	

MÉMOIRE SUR LE DOSAGE DE L'AMMONIAQUE CONTENUE DANS LES EAUX;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Lu à l'Académie dans la séance du 9 mai 1853.

§ Ier. — Dès que Théodore de Saussure eut constaté dans l'air de faibles quantités d'ammoniaque, il était facile de prévoir que la pluie présenterait des traces du même alcali. Cependant, bien que l'observation de Saussure ait été publiée en 1804, ce fut seulement en 1825 que M. Brandes signala, entre autres substances, des sels ammoniacaux dans les eaux pluviales. Depuis, alors que l'on commençait à comprendre le rôle important que l'ammoniaque remplit dans les phénomènes de la végétation, M. Liebig confirma le résultat énoncé par M. Brandes, en en mettant la présence hors de doute, non-seulement dans l'eau tombée pendant les orages, mais dans la pluie, dans la neige, et il insista très-particulièrement sur l'influence que cet alcali, apporté dans le sol par la pluie, exerce sur le développement des plantes. Pour apprécier cette influence, il est évident qu'il ne suffit pas de savoir que la pluie renferme de l'ammoniaque, mais qu'il faut encore connaître combien elle en contient. Aussi, dans un remarquable travail soumis tout récemment au jugement de l'Académie, M. Barral a-t-il rendu un véritable service à la science agricole en introduisant, dans la question de l'ammoniaque atmosphérique, la notion de quantité, sans laquelle il est absolument impossible de se former une idée tant soit peu exacte, de ce que 1 hectare de terre reçoit d'azote assimilable par les eaux météoriques.

Jusqu'à présent, l'attention des chimistes semble avoir été uniquement dirigée sur l'ammoniaque des eaux pluviales, bien que, au point de vue agricole, il y ait peut-être tout autant d'intérêt à doser cet alcali dans l'eau des fleuves, des

rivières et des sources, si souvent employée à l'irrigation, surtout dans les contrées méridionales, où, pendant la plus grande partie de l'année, l'arrosage est le seul moyen possible d'humecter le sol (1). Il est vrai qu'il est tout naturel de déduire la présence de l'ammoniaque dans l'eau qui coule à la surface de la terre, de celle de l'ammoniaque dans la pluie; mais il reste toujours la question de quantité. J'ajouterai, toutefois, que c'est dans une eau de rivière, dans l'eau de la Seine, qu'on a rencontré, pour la première fois, cet alcali dans une eau potable; la découverte en a été faite en 1811, par notre illustre confrère M. Chevreul, alors qu'il étudiait le principe colorant du bois de campêche.

Si rien n'est plus facile que de déceler des traces d'ammoniaque dans une eau, le dosage, quand on l'applique à la détermination de très-petites quantités, offre de telles difficultés, il exige d'ailleurs un temps si long, qu'il est à craindre que, malgré tout l'intérêt qu'il y aurait à multiplier les observations, leur nombre ne soit jamais considérable. Cependant, ce n'est qu'en les réitérant dans les situations les plus diverses, qu'on parviendra un jour à savoir si le climat, les saisons, l'état de l'atmosphère, la direction des vents, la constitution géologique du sol, influent sur la proportion d'ammoniaque contenue dans les eaux.

Dans l'espoir de faciliter ce genre de recherches, et pour contribuer autant qu'il dépendait de moi à l'étude de questions qui intéressent, à un haut degré, l'agriculture et la physique du globe, j'ai adopté une méthode de dosage qui, tout en donnant une garantie suffisante d'exactitude, peut

---

(1) Cette remarque n'est pas applicable à un très-habile chimiste de Fécamp, M. Marchand, qui, dans un travail considérable sur la composition des eaux de puits, de sources et de rivières des arrondissements du Havre et d'Yvetot, a dosé l'ammoniaque. M. Marchand a trouvé que les eaux analysées contiennent, par litre, de $0^{\text{millig}},23$ à $1^{\text{millig}},47$ d'ammoniaque. Le manuscrit du Mémoire de M. Marchand est encore entre les mains des commissaires de l'Académie.

être exécutée avec une grande rapidité. C'est de cette méthode dont j'ai à entretenir l'Académie; j'indiquerai ensuite l'application que j'en ai faite à l'examen des eaux.

A la température ordinaire, l'ammoniaque manifeste une très-forte affinité pour l'eau; cette affinité décroît rapidement par l'action de la chaleur : aussi une dissolution ammoniacale perd-elle tout son gaz alcalin par l'ébullition. Il y avait donc tout lieu de croire qu'en distillant de l'eau renfermant de l'ammoniaque, l'alcali serait dégagé en grande partie, quand le liquide approcherait de 100 degrés, et que, par conséquent, l'eau distillée n'en retiendrait qu'une quantité insignifiante. Cependant, en considérant qu'il est rare que les eaux de pluies, de rivières, de sources, contiennent plus de $\frac{1}{1000000}$ d'ammoniaque, j'ai pensé que, malgré son peu d'affinité pour l'eau chaude, le gaz ammoniac pourrait bien, en étant retenu par l'influence de la masse, ne se dégager qu'avec la vapeur aqueuse qui, en se condensant dans le réfrigérant de l'appareil distillatoire, reconstituerait de l'eau ammoniacale. C'est, en effet, ce qui arrive, et le procédé que j'ai suivi est fondé sur cette proposition : *Quand on distille de l'eau renfermant une très-faible proportion d'ammoniaque, l'alcali se retrouve en totalité dans les premiers produits de la distillation.*

L'appareil distillatoire dont je fais usage, consiste en un ballon de 2 litres de capacité A (*Pl. I*, *fig.* 1), placé sur un fourneau. Le bouchon du ballon est traversé par deux tubes : l'un *b* est droit et pénètre dans l'intérieur jusqu'à 2 ou 3 millimètres du fond du ballon; c'est par ce tube qu'on introduit l'eau à distiller, et qu'on la retire après la distillation. L'autre tube *c*, courbé comme on le voit dans la figure, conduit la vapeur dans le réfrigérant *d*, dont le serpentin et le manchon qui l'enveloppe sont en verre (1).

(1) J'ai trouvé, depuis, que le serpentin en verre peut être remplacé, sans

Le diamètre intérieur du tube *c* est d'environ 1 centimètre; il est nécessaire que ce tube ait au moins cette largeur, pour que, pendant l'ébullition, il n'y ait pas de liquide entraîné. Le bouchon *e* qui ferme le col du ballon, est recouvert par un manchon de caoutchouc qu'entoure, sur toute sa surface, un ruban de fil destiné à le maintenir. Ce caoutchouc est façonné en *culotte*, de manière à ce que les tubes *b* et *c* soient parfaitement liés au manchon. Le manchon *e* n'est pas indispensable, surtout si l'on a de bon liége; on peut, dans ce cas, le remplacer par la disposition indiquée à la *fig.* 2, consistant en un anneau de caoutchouc, qui assujettit solidement le bouchon au col du ballon. L'extrémité du tube *c* qui pénètre dans le serpentin, est également assujettie au moyen d'un caoutchouc *o* recouvert d'un ruban de fil. F est un réservoir contenant l'eau destinée à rafraîchir le serpentin; *g* un tube de Mariotte, pour régulariser l'écoulement.

L'eau est introduite dans le ballon au moyen d'un petit entonnoir qu'on place à l'orifice du tube *b*. Lorsque les $\frac{8}{10}$ ou $\frac{9}{10}$ de l'eau qui doit être distillée ont pénétré dans le ballon, on verse quelques centimètres cubes d'une dissolution alcaline faite avec une quantité connue d'hydrate de potasse qu'on a calciné au rouge avant de le dissoudre, puis l'on ajoute le reste de l'eau pour entraîner la dissolution alcaline, et l'on ferme l'ouverture du tube *b* avec un petit bouchon. On peut alors procéder à la distillation; quand la vapeur commence à se condenser dans le réfrigérant, il est bon de modérer l'ébullition, à l'aide de la porte du cendrier: l'ébullition, cependant, doit être assez forte et bien soutenue. Le liquide distillé est reçu dans des fioles portant un trait indiquant une certaine capacité, soit de 50, de 100 ou de 200 centimètres cubes, si l'on agit sur 1 litre d'eau, *fig.* 3.

---

aucun inconvénient pour la précision des expériences, par un serpentin en étain fin, établi dans un manchon en laiton.

On n'est parfaitement certain d'avoir toute l'ammoniaque, qu'autant qu'on a recueilli les $\frac{2}{5}$ du liquide soumis à la distillation. On peut, par exemple, retirer un premier et un second produit, chacun de 200 centimètres cubes.

La distillation terminée, le feu est retiré, et, bien avant que le résidu soit refroidi, on le retire du ballon. A cet effet on adapte, au moyen d'un caoutchouc, le tube courbé à angle droit *i*, à l'extrémité inférieure *h* du serpentin; ensuite on fixe, par le même moyen, le tube courbe *j*, à l'orifice débouché du tube *b*, de manière à former un siphon. Il suffit de souffler par le tube *i* dans l'intérieur du ballon, pour amorcer ce siphon, par lequel sort le liquide. Après avoir enlevé les tubes *i* et *j*, on recharge de nouveau. Il n'est aucunement nécessaire, comme on voit, de démonter l'appareil pour en faire sortir l'eau lorsqu'une opération est achevée; le travail est en quelque sorte continu.

L'ammoniaque, une fois isolée de ses combinaisons et concentrée dans les premiers produits de la distillation, est dosée par la méthode alcalimétrique par les volumes, imaginée par Descroizilles, perfectionnée par Gay-Lussac, et appliquée de la manière la plus heureuse, par M. Peligot, à la détermination de l'azote des matières organiques (1).

---

(1) A l'occasion du dernier paragraphe de ce passage de mon Mémoire, M. Bineau, professeur à la Faculté des Sciences de Lyon, a adressé à l'Académie une Lettre que je crois devoir reproduire ici : « La com-
» munication de M. Boussingault sur les eaux potables de Paris m'appelle
» à faire remarquer que les eaux de Lyon se signalent également par l'exi-
» guïté de la proportion d'ammoniaque. Pour une partie notable d'entre
» elles, cette situation s'est déjà trouvée établie dans le Rapport relatif à la
» question judiciaire qui me fit faire le travail mentionné dans les Mémoires
» de l'Académie de Lyon (1851, page 197), et à l'occasion duquel j'ai insisté
» sur la facilité d'évaluer l'ammoniaque, à quelques centièmes de milli-
» grammes près. Je fus amené alors à comparer une série assez considérable
» d'eaux potables, dont un certain nombre étaient prétendues infectées par
» les eaux d'infiltration d'une usine à gaz. Or, dans les eaux examinées,
» l'ammoniaque ne s'offrit jamais, à une dose supérieure à $\frac{1}{10}$ de milli-
» gramme par décilitre.... J'ai, depuis lors, essayé, à diverses époques, les
» eaux de nos rivières, ainsi que quelques autres, et l'ammoniaque s'y est
» toujours trouvée au-dessous de la proportion indiquée, même dans la

On dose l'ammoniaque en introduisant dans l'eau ammoniacale un volume déterminé d'acide sulfurique *titré*, c'est-à-dire un volume d'eau acidulée dont on connaît l'acide réel; puis, on cherche quel est le volume d'une liqueur alcaline nécessaire pour compléter la saturation de l'acide,

---

» source de notre Jardin des Plantes, où pourtant l'azote abonde, car elles » renferment environ 2 décigrammes de nitrate par litre.

» Je me suis beaucoup moins occupé de l'ammoniaque des eaux de sources » ou de rivières que de celle de l'air ou des pluies, faisant de celle-ci l'objet » d'un assez long travail auquel je pense mettre bientôt un terme. Le genre » d'appareil que j'ai décrit, il y a sept ans, à la Société d'Agriculture de » Lyon, m'offrait habituellement une capacité suffisante. L'appareil que j'ai » employé quand j'ai voulu opérer sur des litres de liquides, analogue au » précédent, différait de celui de M. Boussingault principalement parce que, » n'ayant pas de serpentin pour assurer la complète condensation des va- » peurs, il eût exposé davantage à une déperdition d'ammoniaque, mais » qu'on en évitait la chance en forçant les produits aériformes à ne s'échap- » per au dehors qu'après avoir traversé un tube garni de fragments de verre » humectés d'acide. C'était l'acide titré lui-même, quand la dose d'ammo- » niaque devait être évaluée immédiatement; mais quand le liquide distillé » était fort considérable, je préférais évaporer la liqueur et opérer sur le ré- » sultat de sa concentration....

» Pour des appréciations d'une grande délicatesse, j'ai reconnu, d'ailleurs, » la nécessité (dans les expériences effectuées dans les appareils dont je me » sers) d'introduire une correction relative à l'alcali fixe passant, sous une » forme quelconque, à la distillation. Cette correction est fort légère et de- » vient inutile, soit quand le dosage n'a pas besoin d'atteindre ses dernières » limites de précision, soit quand il y a peu de liquide distillé, soit quand » on cherche seulement à établir des différences entre des résultats d'opéra- » tions semblablement exécutées.

» Je me félicite vivement de voir M. Boussingault déclarer hautement la » préférence qu'il accorde aux procédés *ammonimétriques* basés sur les li- » queurs titrées. Mais puisque, généralement à Paris, l'habitude se conserve » encore d'en attribuer l'invention à un membre de l'Académie, qu'il me » soit permis de rappeler ce que j'ai imprimé dans les Mémoires de l'Aca- » démie de Lyon (année 1851, page 197); qu'on veuille bien se souvenir » qu'aussitôt après la communication faite à l'Académie des Sciences, par » M. Peligot, au sujet du procédé en question, j'ai eu l'honneur d'adresser » un exemplaire de la description que j'en avais donnée déjà à la Société d'A- » griculture de notre ville l'année précédente, et qui avait été publiée dans » ses *Annales*, tome IX, page 585. »

J'ajouterai qu'en appliquant son procédé de dosage, M. Bineau a trouvé dans la pluie tombée à Lyon une quantité d'ammoniaque beaucoup plus grande que celle constatée par M. Barral dans la pluie recueillie à l'Observatoire de Paris.

commencée par l'ammoniaque qu'il s'agit de doser. Voici comment M. Peligot procède à la préparation de l'acide titré : On prend 61gr,250 d'acide sulfurique pur monohydraté; c'est l'acide sulfurique du commerce préalablement distillé, qu'on a fait bouillir dans une capsule de platine, et qu'on a laissé refroidir sous une cloche. Dans un matras d'une capacité de 1 litre, on met d'abord de l'eau pure, puis on y ajoute les 61gr,250 d'acide; on lave la fiole dans laquelle cet acide a été pesé, le lavage est versé dans le matras-litre, qu'on achève de remplir avec de l'eau jusqu'à la marque tracée circulairement sur le col du matras, comme indicateur de la capacité de 1 litre. Les dernières portions d'eau qui doivent élever le liquide au niveau du trait indicateur, ne sont ajoutées qu'alors que la masse est à une température peu différente de celle à laquelle on doit opérer. La liqueur acide titrée est conservée, pour l'usage, dans un flacon; il est clair que, par la manière dont on l'a préparée, 100 centimètres cubes d'acide contiennent 6gr,125 d'acide sulfurique monohydraté. Or, on sait que cette quantité d'acide exige, pour être saturée, 2gr,120 d'ammoniaque : 10 centimètres cubes de ce même acide, volume qu'on prend ordinairement, quand ils seront saturés, équivaudront à 0gr,212 d'ammoniaque.

On prépare la liqueur alcaline en dissolvant de la potasse à la chaux dans de l'eau distillée; il est bon d'en avoir une réserve de quelques litres. Cette préparation se fait en tâtonnant, de manière à obtenir un liquide dont l'alcalinité soit telle, qu'il en faille un peu moins d'une burette, environ 33 centimètres cubes. On détermine d'ailleurs exactement le titre de la liqueur alcaline par rapport au titre de l'acide, en versant dans un verre 10 centimètres cubes d'acide titré, mesurés avec une pipette graduée; on met de l'eau jusqu'à ce que le volume du liquide occupe 50 à 60 centimètres cubes, et l'on colore en rouge faible par l'addition d'un peu d'infusion de tournesol. Te-

nant alors la burette à l'alcali d'une main, pendant que de l'autre on agite rapidement, avec une baguette de verre, le liquide acide, on verse goutte à goutte, mais sans interruption, la dissolution alcaline, jusqu'à ce que la teinte rouge de la liqueur contenue dans le verre vire au bleu; c'est ce point qu'il faut saisir, c'est l'indice de la neutralisation de l'acide par l'alcali : après quelques instants, la liqueur bleue acquiert une nuance rouge dont il ne faut nullement se préoccuper. La saturation doit être considérée comme parfaite, lorsque la nuance bleue se manifeste dans toute la masse du liquide; c'est alors qu'il faut lire, sur la graduation de la burette, combien de centimètres cubes ont été employés pour produire cet effet. Ce nombre de centimètres cubes exprime le titre de la dissolution alcaline, c'est-à-dire ce qu'il faut de cette dissolution pour représenter le pouvoir saturant de $0^{gr},212$ d'ammoniaque.

Le titre de la dissolution alcaline une fois établi, rien de plus simple que de déterminer la quantité d'ammoniaque que renferme un liquide, à la seule condition que cet alcali soit à l'état caustique. Dans ce liquide, dont le volume doit être renfermé dans les limites fixées précédemment, on introduit une pipette de 10 centimètres cubes d'acide normal; on colore par le tournesol, et l'on cherche combien il faut d'alcali pour arriver au point de saturation convenu, pour faire virer la couleur rouge au bleu. Supposons, par exemple, que le titre de la dissolution alcaline soit $33^{cc},2$, et que, après avoir été mêlés avec le liquide ammoniacal, les 10 centimètres cubes d'acide normal n'exigent plus que $13^{cc},5$ de la même dissolution alcaline, pour être saturés; on obtiendra le volume de l'acide qui a été saturé par l'ammoniaque, et, par suite, le poids de cet alcali, de la manière suivante :

L'acide normal exigeait	$33^{cc},2$	d'alcali v.
Il n'a plus exigé que	$13^{cc},5$	d'alcali v'.
Différence.......	$19^{cc},7$	d'alcali $v - v'$.

Cette différence fait connaître le volume de l'acide qui a été saturé par l'ammoniaque que contenait la liqueur. En effet, $33^{cc},2$ d'alcali est à 10 centimètres cubes d'acide, comme $19^{cc},7$ d'alcali est à x ; $x = 5^{cc},934$. Mais 10 centimètres cubes d'acide équivalent à $0^{gr},212$ d'ammoniaque ; donc, $5^{cc},934$ d'acide équivaudront à $0^{gr},1258$ de cet alcali ; ce qui revient à multiplier la différence $v - v'$ par le poids de l'ammoniaque p, que saturent 10 centimètres cubes de l'acide normal, et à diviser le produit par $33^{cc},2$. Quant au degré de précision qu'il est permis d'atteindre, il serait $\frac{0^{gr},212}{332} = 0^{gr},00064$, si l'on pouvait répondre de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube dans la mesure de la dissolution alcaline ; mais comme l'incertitude est certainement de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube ; qu'il y a deux opérations à faire en comprenant celle du titrage, il s'ensuit que l'erreur pourrait aller à $0^{gr},0013$, dans l'exemple que j'ai choisi. Dans les cas ordinaires de l'analyse organique, lorsque l'on dose l'ammoniaque pour fixer la proportion d'azote, ce degré d'exactitude est suffisant si l'on agit sur une quantité convenable de matière azotée ; mais il n'en est plus ainsi quand on se propose de rechercher l'ammoniaque que renferme une eau, et que, d'ailleurs, pour rendre l'opération rapide sans renoncer à une grande exactitude, on opère sur un seul litre de liquide. Il faut alors prendre certaines précautions, qu'on peut négliger sans inconvénient dans les recherches ordinaires.

Puisque, par l'emploi des liqueurs titrées, le poids de l'ammoniaque est $\frac{v - v'.p}{v}$, il est clair que ce poids sera d'autant plus faible, que p le sera lui-même, v restant invariable. Or, comme les eaux de rivières, de sources, de pluie contiennent bien rarement plus de 5 milligrammes d'ammoniaque par litre, il est facile d'apprécier un poids très-minime d'alcali, en prenant 1 volume d'acide saturable par $5^{millig},3$ d'ammoniaque. Il suffira, par exemple, de ver-

ser dans le matras-litre 25 centimètres cubes de l'acide normal de M. Peligot, dont j'ai donné plus haut la préparation; en achevant de remplir le matras avec de l'eau pure bien exempte d'alcali, on aura une liqueur acide, dont une pipette de 10 centimètres cubes sera saturée par $0^{gr},0053$ d'ammoniaque. Si, maintenant, on a une dissolution de potasse assez étendue pour qu'on soit obligé d'en ajouter 33 centimètres cubes pour saturer la pipette d'acide, il serait possible de doser $\frac{0^{gr},0053}{330} = 0^{gr},000016$ d'ammoniaque, si l'on répondait de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube dans l'emploi de la dissolution alcaline; mais; admettant une incertitude des 2 divisions de la burette à alcali, on trouve qu'on arrive encore à doser $\frac{3}{100}$ de milligrammes d'ammoniaque. Afin que ce degré de précision ne soit pas illusoire, il faut prendre plusieurs mesures qui tendent à atténuer les causes d'erreurs que comportent les diverses parties du procédé.

Le verre, particulièrement le verre des vases qui n'ont pas servi, est alcalin. Les chimistes familiarisés avec les méthodes de l'analyse minérale savent que de l'acide sulfurique pur, récemment distillé, laisse, par l'évaporation, un résidu très-appréciable quand il a été conservé pendant quelque temps dans un flacon. On sait aussi que le verre est assez alcalin pour absorber, à la longue, du gaz acide carbonique. Il est donc nécessaire de mettre préalablement en contact avec de l'acide sulfurique assez fort, les flacons, les pipettes destinés à conserver ou à mesurer l'acide titré; les serpentins, les fioles où se rend le produit de la distillation.

L'infusion de tournesol est alcaline; il est bon d'en diminuer l'alcalinité. A cet effet, on divise une quantité donnée de teinture en deux volumes égaux; l'un des volumes est rougi par un acide, puis on le réunit à l'autre. On peut, en réitérant cette opération, obtenir une teinture bleue d'une

très-grande sensibilité et très-peu alcaline; néanmoins, pour communiquer à la liqueur acide dont on a à fixer le titre, la teinte rouge, il faut compter le nombre de gouttes d'infusion de tournesol que l'on emploie, à l'aide d'un tube effilé, et, dans tous les cas, pour le même volume d'acide ajouter toujours le même nombre de gouttes. Les liquides ammoniacaux que l'on doit titrer, occupent un volume de 100 et même de 200 centimètres cubes. Je fais usage, pour opérer la saturation, de verres à fond plat, verres de table, de 250 à 500 centimètres cubes de capacité. La difficulté, quand on agit sur 100, et à bien plus forte raison sur 200 centimètres cubes de liquide acide à saturer, est de bien saisir le point où toute la masse a viré du rouge au bleu. La dissolution alcaline a, en raison de sa faiblesse, une densité si peu différente de celle de l'eau que, malgré une forte agitation circulaire imprimée au liquide lorsqu'on prévoit le point de saturation, le mélange de l'alcali avec les couches inférieures du liquide ne se fait qu'avec une certaine lenteur très-nuisible à l'instantanéité du phénomène de coloration. On obvie à cet inconvénient en préparant la dissolution alcaline avec de l'eau saturée de sulfate de potasse. Ce liquide, quoique très-faiblement alcalin, est assez dense pour gagner le fond de la liqueur acide, à mesure qu'il sort goutte par goutte, du bec de la burette; et, par l'agitation le mélange a lieu très-rapidement. C'est mon préparateur, M. Houzeau, qui a eu l'idée d'augmenter ainsi la densité d'une liqueur très-faiblement alcaline, par l'intervention du sulfate de potasse.

Dans l'appareil que j'ai décrit, on soumet à la distillation un litre d'eau; si l'on considère que par les liqueurs titrées on répond de 3 centièmes de milligramme dans le dosage de l'ammoniaque, on reconnaîtra que cette quantité est suffisante. Mais s'il y a lieu d'agir sur quelques litres, on introduit dans le ballon soit de l'eau dans laquelle, au moyen de plusieurs distillations successives faites avec soin, on a con-

centré l'ammoniaque provenant d'un certain nombre de litres d'eau, soit le résultat de l'évaporation d'une eau qu'on aura acidulée pour retenir l'ammoniaque.

S'il est très-important de disposer l'appareil de manière à ce que, pendant l'ébullition dans le ballon, il n'y ait pas de liquide entraîné, c'est qu'il y a nécessité d'ajouter à l'eau qu'on distille une certaine quantité de potasse, et cela pour deux raisons : d'abord, pour décomposer les sels fixes d'ammoniaque qui pourraient s'y trouver ; ensuite pour fixer l'acide carbonique qu'elle contient toujours, quelquefois même en telle proportion, qu'il imprime au produit de la distillation une réaction acide assez prononcée pour occasionner une perturbation grave dans le titre de la liqueur ammoniacale. Un appareil, s'il laissait passer, même en très-petite quantité, le liquide du ballon, devrait être rejeté, car son emploi obligerait à introduire une correction pour l'alcali fixe qui s'ajouterait à l'alcali volatil qu'il s'agit de doser. En se conformant aux dispositions que j'ai indiquées, il arrive un moment où le liquide, distillé avec une addition de potasse, ne donne plus le moindre indice de la présence d'un alcali.

La première chose à faire pour juger le degré de précision que comportait le procédé que j'avais adopté, c'était d'opérer sur de l'eau dans laquelle on introduirait des quantités connues d'ammoniaque ; ce qui était facile, en se servant de liqueurs ammoniacales préalablement titrées, ou de sels ammoniacaux dont on connaissait le poids et la composition. Les résultats fournis par les premières expériences furent très-singuliers, en ce qu'on retirait le plus souvent plus d'alcali qu'on n'en avait mis. C'est que l'eau distillée apportait quelquefois autant d'ammoniaque qu'il y en avait eu d'ajoutée. Dans quelques cas, le contraire arrivait ; la liqueur distillée, loin d'amoindrir le titre de l'acide normal en fournissant de l'alcali, l'augmentait sensiblement par l'intervention de l'acide carbonique. Ces anomalies ne dis-

parurent que lorsqu'on fit usage d'eau successivement distillée avec du sulfate d'alumine et avec de la potasse ; ou bien encore, en prenant de l'eau distillée, après l'avoir fait bouillir jusqu'à la réduire à la moitié de son volume par l'évaporation, afin d'en expulser, en totalité, l'acide carbonique et l'ammoniaque. Voici les détails de quelques-unes des expériences exécutées dans ces conditions.

Une pipette d'acide normal, équivalant à 0^{gr},0106 d'ammoniaque, était saturée par 32^{cc},3 de liqueur alcaline.

A 10 centimètres cubes de liqueur ammoniacale préparée pour ces expériences, on a mêlé deux pipettes d'acide normal, qui auraient demandé, pour être saturées, 64^{cc},6 du liquide alcalin ; la saturation du mélange a eu lieu avec 27^{cc},0 ; différence, 37^{cc},6 :

$$64^{cc},6 : 0^{gr},0212 :: 37^{cc},6 : x = 0^{gr},01234$$

Dix centimètres cubes de la liqueur ammoniacale renfermaient donc 0^{gr},01234 d'ammoniaque.

Dans un litre d'eau pure, on en a introduit 20 centimètres cubes, soit 0^{gr},02468 d'ammoniaque. L'eau a ensuite été distillée dans l'appareil ; le produit a été fractionné par volume de 50 centimètres cubes, que l'on a *titrés* à mesure qu'on les obtenait, après y avoir mêlé, pour le premier *titrage,* deux pipettes d'acide normal saturant chacune 32^{cc},3 du liquide alcalin. A partir du second *titrage,* on n'a plus employé qu'une pipette d'acide normal.

	cc	
1°. 50^{cc}. Titre de l'acide : Avant.	32,3	
Après.	26,6	
Différence...	5,7	
Pour la 2e pipette d'ac. normal.	32,3	
	38,0	éq. à ammoniaq. 0^{gr},01247
2°. 50^{cc}. Titre : Avant.......	32,3	
Après.......	13,8	
Différence.....	18,5	éq. à ammoniaq. 0^{gr},00607

3°. 50cc. Titre : Avant.......	32cc,3		
Après.......	23,1		
Différence.....	9,2	éq. à ammoniaq.	0gr,00302
4°. 50cc. Titre : Avant.......	32,3		
Après.......	27,7		
Différence.....	4,6	éq. à ammoniaq.	0gr,00151
5°. 50cc. Titre : Avant.......	32,3		
Après.......	29,9		
Différence.....	2,4	éq. à ammoniaq.	0gr,00079
6°. 50cc. Titre : Avant.......	32,3		
Après.......	31,0		
Différence.....	1,3	éq. à ammoniaq.	0gr,00043
7°. 50cc. Titre : Avant.......	32,3		
Après.......	31,6		
Différence.....	0,7	éq. à ammoniaq.	0gr,00023
8°. 50cc. Titre : Avant.......	32,3		
Après.......	31,9		
Différence.....	0,4	éq. à ammoniaq.	0gr,00013
9°. 50cc. Titre : Avant.......	32,3		
Après.......	32,1		
Différence.....	0,2	éq. à ammoniaq.	0gr,00007
Ammoniaque retirée............			0gr,02472
Ammoniaque ajoutée............			0gr,02468
Gain pendant l'opération...........			0gr,00004

On est donc retombé exactement sur la quantité d'ammoniaque introduite dans le litre d'eau, puisque la différence est à peu près sur la limite de la précision que présente le procédé. Dans cette expérience, on a eu soin d'ajouter dans le ballon, après chaque prise de 50 centimètres cubes de liquide distillé, 50 centimètres cubes d'eau pure, afin de

conserver toujours le même volume d'eau en ébullition. Comme l'ammoniaque ajoutée à l'eau était à l'état caustique, on n'a pas eu besoin de faire intervenir la potasse dans la distillation.

On a mis dans 1 litre d'eau pure, 20 centimètres cubes de la même dissolution ammoniacale contenant $0^{gr},02468$ d'ammoniaque. Le liquide distillé a été titré par volume de 100 centimètres cubes.

La pipette d'acide normal saturait $32^{cc},5$ de liqueur alcaline.

1°. 100^{cc}. Titre :	Avant......	$\overset{cc}{32},5$	
	Après......	6,5	
		26,0	
Pour la 2e pipette d'ac. normal.		32,5	
	Différence....	58,5	éq. à ammoniaq. $0^{gr},01908$
2°. 100^{cc}. Titre :	Avant......	32,5	
	Après......	19,6	
	Différence.....	12,9	éq. à ammoniaq. $0^{gr},00420$
3°. 100^{cc}. Titre :	Avant......	32,5	
	Après......	29,3	
	Différence....	3,2	éq. à ammoniaq. $0^{gr},00104$
4°. 100^{cc}. Titre :	Avant......	32,5	
	Après	31,7	
	Différence....	0,8	éq. à ammoniaq. $0^{gr},00026$
5°. 100^{cc}. Titre :	Avant......	32,5	
	Après......	32,3	
	Différence....	0,2	éq. à ammoniaq. $0^{gr},00007$

Ammoniaque retirée...........	$0^{gr},02465$
Ammoniaque ajoutée..........	$0^{gr},02468$
Perte pendant l'opération..........	$0^{gr},00003$

Dans cette expérience, l'eau était remplacée après cha-

que prise de 100 centimètres cubes. On n'avait pas fait intervenir la potasse; dans l'expérience suivante, on a ajouté à l'eau ammoniacale introduite dans l'appareil, une solution renfermant 4 à 5 décigrammes d'hydrate de potasse, qu'on avait chauffé au rouge avant de le dissoudre. Cette introduction était faite pour voir s'il y aurait de l'alcali fixe entraîné pendant l'ébullition. On a titré par volume de 100 centimètres cubes. Une pipette d'acide normal équivalent à 0,0106 d'ammoniaque était saturée par $33^{cc},2$ de la dissolution alcaline, titre de la liqueur ammoniacale.

Dix centimètres cubes étant mêlés à une pipette d'acide normal, on a eu :

Titre : Avant.....	$33^{cc},2$	
Après.....	$15^{cc},5$	
Différence...	$17^{cc},7$	équiv. à ammoniaq. $0^{gr},005651$.

On a fait entrer dans 1 litre d'eau pure, 20 centimètres cubes de cette liqueur, soit $0^{gr},01130$ d'ammoniaque; l'eau volatilisée n'a pas été remplacée.

1°.	100^{cc}. Titre : Avant......	$33^{cc},2$	
	Après......	7,9	
	Différence.....	25,3	éq. à ammoniaq. $0^{gr},00808$
2°.	100^{cc}. Titre : Avant......	33,2	
	Après......	25,6	
	Différence.....	7,6	éq. à ammoniaq. $0^{gr},00243$
3°.	100^{cc}. Titre : Avant......	33,2	
	Après......	31,2	
	Différence......	2,0	éq. à ammoniaq. $0^{gr},00064$
4°.	100^{cc}. Titre : Avant......	33,2	
	Après......	32,8	
	Différence......	0,4	éq. à ammoniaq. $0^{gr},00016$
5°.	100^{cc}. Titre : Avant......	33,2	
	Après......	33,2	
	Différence.....	0,0	

6°. 100cc. Titre :	Avant	33,2 cc	
	Après	33,2	
	Différence	0,0	

Ammoniaque retirée..........	0gr,01131
Ammoniaque ajoutée	0gr,01130
Perte pendant l'opération...........	0gr,00001

L'ammoniaque a été retrouvée en totalité, et, à partir de la cinquième prise, l'acide normal ajouté a conservé son titre, ce qui prouve que, malgré la très-forte ébullition qui a lieu dans le ballon, il n'y a pas de potasse entraînée.

J'ai dû m'assurer que l'on obtenait aussi toute l'ammoniaque d'un sel fixe qu'on décomposerait par l'action de la potasse : 0gr,0145 de sel ammoniac bien sec a été dissous dans 1 litre d'eau pure ; le liquide a été introduit dans le ballon avec une solution alcaline, renfermant 1 gramme d'hydrate de potasse.

La pipette d'acide normal équivalent à 0gr,0053 d'ammoniaque était saturée par 34 centimètres cubes de liqueur alcaline. On a titré chaque volume de 100 centimètres cubes, retirés successivement pendant la distillation, et qu'on n'a pas remplacés.

1°. 100cc. Titre :	Avant	34,0 cc		
	Après	10,6		
	Différence	23,4	éq. à ammoniaq.	0gr,00365
2°. 100cc. Titre :	Avant......	34,0		
	Après	28,8		
	Différence	5,2	éq. à ammoniaq.	0gr,00081
3°. 100cc. Titre :	Avant	34,0		
	Après.......	32,7		
	Différence	1,3	éq. à ammoniaq.	0gr,00020
4°. 100cc. Titre :	Avant......	34,0		
	Après	33,6		
	Différence	0,4	éq. à ammoniaq.	0gr,00005

Ammoniaque retirée...........	0gr,00471
Dans 0gr,0145 de sel ammoniac, il y a, en alcali..	0gr,00470

Toute l'ammoniaque du sel a été obtenue sans que le résultat ait été troublé par l'action de la potasse mise dans le ballon.

Pour retirer l'ammoniaque ajoutée à 1 litre d'eau, on voit qu'il faut pousser la distillation jusqu'à ce qu'on ait volatilisé environ les deux cinquièmes du liquide, ce qui, en titrant même par volume de 1 décilitre, demande encore quatre opérations. Indépendamment de la célérité, il y a, sans aucun doute, plus d'exactitude à diminuer le nombre des titrages; en procédant, par exemple, par volume de 2 décilitres, on peut, le plus souvent, ne titrer que deux fois, et cela avec tout autant de facilité, quand une fois on en a pris l'habitude.

Dans 1 litre d'eau pure, on a mis 10 centimètres cubes d'une dissolution ammoniacale renfermant 0gr,00413 d'alcali. La liqueur étant dans le ballon, on a ajouté une solution de potasse, dans laquelle il entrait 0gr,64 d'hydrate de potasse. La pipette d'acide normal équivalait à 0gr,0106 d'ammoniaque, et saturait 33 centimètres cubes de dissolution alcaline. On a titré par volume de 200 centimètres cubes :

1°. 200cc. Titre :	Avant......	33cc,0	
	Après......	20,8	
	Différence.....	12,2	éq. à ammoniaq. 0gr,00392
2°. 200cc. Titre :	Avant......	33,0	
	Après......	32,7	
	Différence.....	0,3	éq. à ammoniaq. 0gr,00016
	Ammoniaque retirée..........		0gr,00408
	Ammoniaque ajoutée...........		0gr,00410
	Perte pendant l'opération...........		0gr,00002

Ces détails suffisent, et je me bornerai maintenant à présenter les quantités d'ammoniaque trouvées dans les premiers produits de la distillation, afin qu'on puisse se former

une idée du degré de précision que comporte le procédé fondé, d'une part sur la distillation, et de l'autre sur le dosage par les liqueurs titrées :

AMMONIAQUE ajoutée.	AMMONIAQUE trouvée.	DIFFÉRENCE.	SENS de la différence.
millig 24,68	millig 24,72	millig 0,04	Gain.
24,68	24,65	0,03	Perte.
11,30	11,31	0,01	Gain.
4,70	4,71	0,01	Gain.
4,10	4,08	0,02	Perte.
12,30	12,24	0,06	Perte.
10,56 ?	10,40	0,16	Perte.
8,36	8,40	0,04	Gain.
4,13	4,10	0,03	Perte.
49,44	49,50	0,06	Gain.
0,36	0,37	0,01	Gain.
0,46	0,46	0,00	"

Dès le commencement des recherches exposées dans ce Mémoire, on reconnut une relation fort simple entre les proportions d'ammoniaque contenues dans les produits obtenus successivement, et en volumes égaux, de la distillation d'une eau faiblement ammoniacale. L'ammoniaque décroît suivant une progression géométrique dont la raison est 2 lorsque, opérant sur 1 litre de liquide, on fractionne le produit distillé par volume de 50 centimètres cubes; de 4 lorsqu'on le retire par volume de 100 centimètres cubes. C'est ce qui ressort évidemment des tableaux où j'ai réuni les résultats obtenus dans l'une et l'autre de ces deux conditions. Quand on retire le liquide distillé par volume de 200 centimètres cubes, comme on l'a fait dans le plus grand nombre de cas, la relation que je signale ne se manifeste plus, parce que la presque totalité de l'ammoniaque se trouve dans le premier produit.

Produits de la distillation retirés successivement par volumes de 50 centimètres cubes.

1er PRODUIT. Ammoniaque.	2e PROD. Ammon.	3e PROD. Ammon.	Ammon.	5e PROD. Ammon.	6e PROD. Ammon.	7e PROD. Ammon.	8e PROD. Ammon.
millig	millig	millig	millig	millig	millig	millig	millig
0,31	0,16	0,08	0,04	0,01	0,00	"	"
6,70	3,40	1,50	0,64	0,18	0,00	"	"
15,69	7,67	4,04	1,94	0,89	0,35	0,19	0,09
4,77	2,40	1,26	0,67	0,28	0,22	0,19	0,10
12,47	6,07	3,08	1,51	0,79	0,43	0,23	0,13

Produits de la distillation retirés successivement par volumes de 100 centimètres cubes.

6,64	1,72	0,43	0,11	0,03			
9,12	2,42	0,52	0,15	0,03			
0,28	0,06	0,02	0,00	0,00			
8,03	1,70	0,41	0,16	0,04			
1,26	0,36	0,12	0,03	0,01			
7,59	2,00	0,52	0,19	0,05			
8,08	2,43	0,64	0,16	0,04			
19,08	4,20	1,04	0,26	0,07			
3,65	0,81	0,20	0,05	0,01			
Moy. 7,08	1,74	0,44	0,12	0,03			
Calculé, on a.	1,77	0,44	0,11	0,03			

Produits de la distillation retirés successivement de 1 litre de pluie, par volumes de 100 centimètres cubes.

0,397	0,099	0,026					
0,729	0,182	0,050					
0,132	0,033	"					
0,429	0,099	0,017					
0,380	0,099	0,017					
1,279	0,328	0,082					
0,742	0,182	0,049					
0,231	0,066	0,017					
Moy. 0,540	0,136	0,032					
Calculé, on a.	0,135	0,034					

Cette relation curieuse, qui ressort, sans exception, de toutes les expériences faites jusqu'à présent, permettrait peut-être de simplifier considérablement le dosage de l'ammoniaque dans les eaux. Il suffirait, par exemple, après avoir titré les premiérs 100 centimètres cubes obtenus par la distillation de 1 litre de liquide, de calculer l'ammoniaque dans le deuxième, le troisième et le quatrième produit, en considérant la quantité d'alcali contenue dans chacun d'eux, comme le deuxième, le troisième, le quatrième terme d'une progression géométrique décroissante ayant pour raison 4, et pour premier terme l'ammoniaque dosée dans les premiers 100 centimètres cubes. On remarquera, d'ailleurs, qu'on aurait déterminé expérimentalement les $\frac{3}{4}$ de l'alcali. Toutefois, les résultats que je vais présenter ont été obtenus en titrant successivement 200 centimètres cubes du liquide distillé, et quand on l'a jugé nécessaire, une troisième prise de 200 centimètres cubes ; mais cette dernière opération n'a eu lieu que fort rarement, parce qu'il arrive presque toujours que la deuxième prise donne seulement des indices d'alcali, lorsque le litre d'eau ne renferme que quelques milligrammes d'ammoniaque :

MOIS dans lequel l'observ. a été faite.	EAUX DE RIVIÈRES.	AMMONIAQ. dans 1 litre d'eau.
		millig
Avril.	Eau de la Seine, prise au pont d'Austerlitz..........	0,12
Avril.	Eau de la Seine, prise au même moment au pont de la Concorde..	0,16
Sept..	Eau de la Seine, prise au pont d'Austerlitz..........	0.09
Mai ..	Eau de l'Ourcq, prise dans le bassin de la Villette....	0,03
Mai ..	Eau de l'Ourcq, prise dans un bassin du Muséum où l'on cultive des plantes aquatiques	0,00
Mai ..	Eau du bassin carré du Muséum; culture de plantes aquatiques....................................	0,00
Mars .	Eau du Loing, prise à Montargis..................	0,14
Avril.	Eau de la Bièvre, prise au Pont-aux-Tripes, à Paris..	2,61
Mai ..	Eau du lac d'Enghien..........................	0,07
Juin..	Eau du Rhin, prise près Lauterbourg..............	0,49
Août .	Eau du Rhin, prise près Lauterbourg..............	0,43
Octob.	Eau du Rhin, prise près de Lauterbourg...........	0,17
Juin..	Eau de la Moder, prise à Haguenau	0,20
Juillet	Eau de la Seltz, prise à Merkwiller (Bas-Rhin).....	0,13
Juillet	Eau de la Saüer, prise le 13......................	0,13
Juillet	Eau de la Saüer, prise le 14 après un orage..........	0,13
Juillet	Eau de la Lauter, prise à Wissembourg.	0,31
Août..	Eau de la Lauter, prise à Lauterbourg....	0,37

MOIS dans lequel l'observ. a été faite.	EAUX DE SOURCES.	AMMONIAQ. dans 1 litre d'eau.
Avril.	Eau d'un puits de Clignancourt, près Montmartre (Seine)	millig 0,31
Avril.	Eau d'un puits près l'Hôtel de Ville de Paris	34,35
Mai..	Eau d'un puits du quai de la Mégisserie, maison n° 28, Paris	33,86
Mai..	Eau d'un puits du quai de la Mégisserie, maison n° 30, Paris	30,33
Mai..	Eau d'un puits de la rue du Parc-Royal, maison n° 5, Paris	1,32
Mai..	Eau d'un puits de la rue des Lavandières, Paris	0,26
Mai..	Eau d'un puits de la rue de la Tabletterie, Paris	0,10
Avril.	Eau d'un puits très-profond de la rue de Reuilly, près la barrière, Paris	0,02
Mars.	Eau d'un puits près Louzouer (Loiret)	0,03
Avril.	Eau d'un puits de Montargis	3,84
Juin..	Eau d'un puits de la ferme Hüffel, près de Haguenau (Bas-Rhin); terrain tourbeux	3,45
Juillet	Eau d'un puits de la ferme de Merckwiller (Bas-Rhin); terrain tertiaire	0,00
Juillet	Eau d'un puits de la ferme de Bechelbronn (Bas-Rhin); terrain tertiaire	0,06
Juillet	Eau d'un puits d'extraction de la mine de bitume de Bechelbronn (60 mètres)	1,00
Mai..	Eau du puits artésien de Grenelle	0,23
Avril.	Eau d'une source d'Andilly, près Montmorency; eau très-calcaire	0,00
Avril.	Eau de la source de Guermantes, près Lagny	0,00
Avril.	Eau d'Arcueil, prise à Paris; eau très-calcaire	0,07
Juillet	Eau de la source du Liebfrauenberg (Bas-Rhin); grès des Vosges	0,03
Juillet	Eau de la source de la Seltzbach, origine de la Seltz; grès des Vosges	0,03
	Eaux minérales.	
Mai..	Eau de la source sulfureuse d'Enghien	2,00
Juillet	Eau de la source de Niederbronn (Bas-Rhin)	0,88

§ II. — Les recherches que j'ai pu faire jusqu'à présent m'ont

conduit à constater que les eaux de sources et de rivières ne renferment réellement que des traces d'ammoniaque; ces traces sont même quelquefois si peu apparentes, qu'il a fallu toute la sensibilité du dosage par les liqueurs titrées pour pouvoir les exprimer par des nombres. J'étais d'autant plus éloigné d'attendre un semblable résultat, que les consciencieux travaux de M. Barral portaient à 4 milligrammes par litre l'ammoniaque dans l'eau de pluie; et, puisque les sources et les rivières ont la pluie pour origine, il était naturel de supposer que leurs eaux seraient au moins aussi ammoniacales.

Il semble, du moins dans la limite de mes observations, qu'elles sont bien loin de renfermer une telle proportion d'alcali. En effet, si l'on en excepte la Bièvre, qui, à cause des nombreuses industries établies sur ses bords, est plutôt un égout qu'une rivière, les eaux inscrites dans le précédent tableau contiennent bien moins d'ammoniaque. Il en est même, comme celle de la source de Guermantes, comme celle d'un puits percé dans la ferme expérimentale que j'ai fait construire à Merckwiller, dans lesquelles on n'en a pas trouvé du tout. La preuve que l'absence de l'ammoniaque est bien réelle, qu'elle n'est pas une illusion provenant de l'impuissance de la méthode, c'est que si, comme je l'ai fait, on ajoute à ces eaux la plus minime quantité d'ammoniaque et qu'on distille, on retrouve constamment cette minime quantité dans les produits de la distillation.

Ici se présente tout naturellement cette question : Est-on suffisamment fixé sur la proportion d'ammoniaque que contiennent les eaux pluviales, pour admettre que cette proportion est beaucoup moindre dans les eaux de sources et dans les eaux de rivières ?

M. Barral a trouvé, en moyenne, $3^{\text{millig}},35$ d'ammoniaque dans 1 litre de la pluie tombée sur la terrasse de l'Observatoire de Paris, pendant le second semestre de 1851 : la pro-

portion la plus forte, 5^{millig},45, a été obtenue en décembre; la plus faible, 1^{millig},08, en octobre (1).

Lors de la lecture de ce Mémoire à l'Académie des Sciences (2), je n'avais que fort peu d'observations faites sur l'eau météorique; toutefois, ces quelques observations s'accordaient avec celles de M. Barral. Ainsi, dans 1 litre de pluie recueilli à Paris dans la première quinzaine d'avril, j'ai dosé 4^{millig},34 d'ammoniaque, c'est-à-dire vingt-sept fois autant que dans l'eau de la Seine, examinée à la même époque, par les mêmes moyens et par le même opérateur. De 1 litre de pluie tombée le 8 mai, on a retiré 3 milligrammes d'ammoniaque. Depuis, j'ai continué à la campagne les recherches que j'avais commencées à Paris, et les résultats obtenus dans ces derniers mois paraîtraient établir que la pluie tombée dans les champs renferme notablement moins d'ammoniaque que la pluie recueillie dans une ville.

Du 26 mai au 18 octobre, j'ai eu l'occasion de faire quarante-sept opérations, et dans les cas les plus nombreux, aucune des eaux n'a contenu, à beaucoup près, 1 milligramme d'ammoniaque par litre. Une circonstance qui tendrait à faire croire qu'il y a réellement une différence, c'est que, dans les observations faites à la campagne, il en est quelques-unes qui coïncident avec celles faites les mêmes jours au Conservatoire impérial des Arts et Métiers par M. Houzeau, et dans lesquelles cette différence se manifeste de la manière la plus évidente. Il n'y aurait, au reste, rien de surprenant à ce que la pluie, après avoir lavé l'atmosphère d'une grande cité, contînt plus d'ammoniaque. Paris, sous le rapport des émanations, peut être comparé à un amas de fumier d'une étendue considérable.

(1) *Recherches analytiques sur les eaux pluviales;* Paris, page 67.

(2) Ce Mémoire a été lu à l'Académie le 9 mai 1853; mais, depuis, j'ai continué les recherches qui en font le sujet.

L'ancien monastère du Liebfrauenberg, où j'ai recueilli de la pluie pour l'examiner, est sur le versant oriental de la chaîne des Vosges, à l'extrémité de la vallée de Saüer, et sur la lisière de forêts qui s'étendent jusqu'en Bavière.

MOIS dans lequel les observations ont été faites.		EAUX DE PLUIE.	AMMONIAQ. dans 1 litre d'eau.
			millig
Mai	27......	Pluie continue..........................	0,31
Mai	27......	Pluie recueillie à Paris..................	1,70
Mai	28......	Pluie..................................	0,51
Mai	29......	Pluie d'orage...........................	0,35
Mai	30 au 31.	Pluie continue..........................	0,25
Juin	2......	Pluie continue..........................	0,25
Juin	5......	Pluie non interrompue pendant vingt-quatre heures..............................	0,49
Juin	21 au 24.	Pluie continue..........................	0,61
Juin	30......	Pluie mêlée de pluie d'orage..............	0,43
Juillet	1 au 2..	Pluie continue..........................	0,58
Juillet	13....	Pluie de 9 à 10 heures du soir, violent orage.	0,68
Juillet	16....	Pluie à 9 heures du soir ; il tonne ; il a été impossible de constater la présence de l'ammoniaque....	0,00
Juillet	25....	A 1 heure de l'après-midi, orage des plus violents ; il est tombé beaucoup de grêle dans la plaine. Au Liebfrauenberg, la pluie tombait par torrent, mais sans grêlons..................................	0,45
		A 9h 30m du soir, pluie abondante, mais de peu de durée........................	0,06
Juillet	19 au 25.	A Paris..................................	1,82
Juillet	25......	A Paris, pluie tombée le 25...............	1,56
Juillet	28......	Pluie tombée à 6 heures du matin..........	0,69
Juillet	29......	Orage à 4 heures du matin................	0,15
Juillet	28 au 30.	A Paris..................................	2,00
Août	5.......	A 8 heures du matin, averse..............	2,48
Août	14......	Pluie continue...........................	0,76
Août	15......	Pluie continue...........................	1,86
Août	17......	Pluie....................................	1,36
Août	24......	Pluie....................................	3,38

MOIS dans lequel l'observation a été faite.		EAU DE PLUIE.	AMMONIAQ. dans 1 litre d'eau.
			millig
Août	26......	Pluie..	1,32
Août	26......	A Paris, pluie tombée le 26..............	1,06
Août	27......	Pluie..	2,13
Août	28......	Pluie..	0,49
Août	29......	Pluie..	0,37
Août	31......	Pluie..	0,79
Sept.	2......	Orage; pluie................................	0,43
Sept.	3......	Pluie pendant la nuit......................	0,50
Sept.	4......	Pluie; bruine................................	1,33
Sept.	6......	Pluie pendant le jour......................	0,21
Sept.	6 au 7..	Pluie pendant la nuit......................	0,80
Sept.	7......	Pluie pendant le jour......................	0,36
Sept.	7 au 8..	Pluie pendant la nuit......................	0,15
Sept.	8......	Pluie pendant le jour......................	0,11
Sept.	8 au 9..	Brouillard, pluie très-fine pendant la nuit..	0,29
Sept.	24....	Pluie..	1,52
Sept.	25......	Pluie..	0,24
Sept.	28......	Bruine..	3,38
Sept.	29 au 30.	Pluie..	0,36
Oct..	1......	Pluie..	0,61
Oct..	2......	Pluie; grêle................................	0,54
Oct..	7......	Pluie..	1,40
Oct..	8......	Pluie, gros grêlons........................	0,60
Oct..	9......	Pluie pendant la nuit......................	0,53
Oct..	12......	Pluie pendant la nuit......................	0,94
Oct..	14......	Pluie pendant la nuit......................	0,25
Oct..	16......	Pluie..	0,90
Oct..	17 au 18.	Pluie pendant la nuit......................	0,72

Quoique ces proportions d'ammoniaque soient bien inférieures à celles trouvées par M. Barral dans la pluie mesurée à l'Observatoire de Paris, la remarque que j'ai faite subsiste toujours ; les eaux qui circulent à la surface du sol paraissent renfermer notablement moins d'alcali que les eaux météoriques. Ainsi, sans attacher une grande valeur à des moyennes déduites d'éléments peu nombreux et incomplets, on voit cependant que l'eau de rivière, j'en excepte la

Bièvre, contient en moyenne et par litre $0^{millig},17$ d'ammoniaque. En écartant certains puits évidemment souillés par les matières fécales, par les substances putréfiées dont le terrain des lieux habités est souvent pénétré (1), on reconnaît, d'après treize observations se rapportant à des localités assez diverses, que l'eau de source n'en contiendrait pas plus de $0^{millig},09$ par litre. Or, les quarante-sept déterminations faites sur les pluies tombées au Liebfrauenberg depuis la fin de mai jusqu'en octobre, donnent une moyenne de $0^{millig},79$ d'ammoniaque par litre. C'est quatre fois et demie plus que dans l'eau de rivière; neuf fois plus que dans l'eau des sources et des puits.

§ III. — Jusqu'à présent, la quantité d'ammoniaque trouvée dans les eaux que j'ai examinées en suivant la méthode exposée dans ce Mémoire, serait:

Dans les eaux pluviales	0,00000072
Dans les eaux de rivières ...	0,00000018
Dans les eaux de sources....	0,00000009

Bien que ces nombres soient très-faibles, on pouvait supposer, cependant, qu'ils exprimaient des trop fortes proportions d'ammoniaque, par la raison que toutes les eaux étudiées jusqu'à ce jour ont présenté des traces non équivoques d'une matière organique de nature encore inconnue, mais dans la constitution de laquelle quelques essais autorisent à faire admettre l'azote. Brandes et Zimmermann l'ont signalée dans les eaux météoriques, et sa présence a toujours été constatée dans les eaux de rivières ou de sources, dont les analyses ont été faites avec une certaine précision. Quelle que soit d'ailleurs sa nature, il suffit de la supposer azotée, pour soutenir qu'elle peut fournir de l'ammoniaque par l'action de la potasse qu'on fait inter-

(1) On assure cependant que les boulangers de Paris préfèrent l'eau des puits à l'eau de la Seine, pour faire la pâte.

venir, ammoniaque qui s'ajouterait alors à celle que l'eau examinée renfermerait soit à l'état de carbonate, soit à l'état de sel fixe. Il est vrai que cette matière organique se trouve dans les eaux en si minime proportion, qu'il est en quelque sorte impossible de la saisir, et que, par conséquent, elle ne peut apporter, dans la plupart des cas, que des quantités d'ammoniaque qu'on jugerait négligeables si le procédé d'analyse ne permettait pas de doser des centièmes de milligrammes d'alcali. J'ai donc cru devoir rechercher combien d'alcali volatil pourrait fournir une substance riche en azote, facilement décomposable et dissoute dans de l'eau que l'on soumettrait au procédé à l'aide duquel on dose l'ammoniaque.

Dans 1 litre d'eau pure, on a dissous $0^{gr},5$ de gélatine; la dissolution a été introduite dans le ballon de l'appareil et additionnée d'une solution de potasse dans laquelle il entrait 2 grammes d'hydrate de potasse. On a procédé à la distillation en recevant le liquide distillé par volumes de 200 centimètres cubes, dans chacun desquels on a dosé l'ammoniaque.

1°. 200^{cc}. La pipette d'acide saturait : Avant..........	$31^{cc},9$	de dissolution alcaline (la pip. équiv. à $0^{gr},0106$ d'amm.)
Après..........	31,6	
Différence........	0,3	= ammoniaque $0^{millig},10$
2°. 200^{cc}. Titre : Avant......	31,9	
Après......	31,3	
Différence.....	0,6	= ammoniaque $0^{millig},20$
3°. 200^{cc}. Titre : Avant.......	31,9	
Après.......	30,8	
Différence.....	1,1	= ammoniaque $0^{millig},37$
4°. 200^{cc}. Titre : Avant.......	31,9	
Après.......	28,8	
Différence.....	3,1	= ammoniaque $1^{millig},03$
		$1^{millig},70$

Dans deux autres expériences conduites de la même manière, et en agissant toujours sur $0^{gr},5$ de gélatine dissoute dans 1 litre d'eau pure, il y a eu de produit, dans un cas, $1^{millig},64$, et dans l'autre, $1^{millig},84$ d'alcali volatil. Si l'on considère que les $0^{gr},5$ de gélatine ont assez d'azote pour donner naissance à 114 milligrammes d'ammoniaque, on s'aperçoit combien l'action de la dissolution alcaline a été peu prononcée. L'énergie de cette action a augmenté à mesure que la liqueur alcaline se concentrait; mais, en somme, et après qu'on eût poussé la distillation jusqu'à réduire le volume du liquide, en ébullition dans le ballon, au $\frac{2}{10}$ de ce qu'il était au commencement de l'opération, on n'a obtenu encore que $\frac{1}{69}$ de l'alcali qu'auraient pu fournir les $0^{gr},5$ de gélatine. Si, au lieu de pousser la concentration aussi loin, on fût resté dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire qu'on eût arrêté la distillation après avoir recueilli 400 centimètres cubes d'eau condensée dans le serpentin, il n'y aurait eu que $0^{millig},30$ d'ammoniaque, ou à très-peu près $\frac{1}{400}$ de ce que la gélatine employée était capable de produire. Dans ces essais, j'ai, avec intention, introduit une dose exagérée de substance azotée dans l'eau qui, dans la nature, n'en renferme que des quantités à peine pondérables; si l'on eût agi sur cent fois moins de cette substance, toutes circonstances égales d'ailleurs, il est clair que des traces d'alcali qu'on aurait développées eussent échappé même à l'appréciation si rigoureuse des liqueurs titrées. C'est ce que l'expérience suivante établit, au reste, de la manière la plus nette.

J'ai fait dissoudre dans 1 litre d'eau pure, 2 centigrammes de gélatine pouvant, d'après leur teneur en azote, émettre $3^{millig},76$ d'ammoniaque. La dissolution a été traitée dans l'appareil, après avoir reçu $0^{gr},4$ d'hydrate de potasse. Voici les résultats :

1°. 200^{cc} de liquide distillé. Titre de l'acide :	Avant....	32^{cc},7
	Après....	32^{cc},7
	Différence....	0^{cc},0
2°. 200^{cc}. Titre :	Avant..........................	32^{cc},7
	Après..........................	32^{cc},7
	Différence.......................	0^{cc},0

La quantité d'ammoniaque produite dans cette circonstance est donc inappréciable.

Ayant à ma disposition de la glairine que M. Jules Bouis avait retirée d'une eau thermale sulfureuse des environs de Perpignan, j'ai été curieux d'examiner l'action d'une solution alcaline faible sur cette substance. La glairine desséchée a l'aspect de la cendre ; elle laisse, après la combustion, 0,70 de matières minérales ; d'après M. Bouis, elle renferme 0,04 d'azote.

Un gramme de glairine mise dans 1 litre d'eau pure avec 2 grammes d'hydrate de potasse, a été introduit dans l'appareil.

1°. 200^{cc} de liquide distillé. Titre de l'acide :	Avant....	31^{cc},9	
	Après....	29,7	
	Différence..	2,2	= ammoniaque 0^{millig},73
2°. 200^{cc}. Titre :	Avant......	31,9	
	Après......	31,3	
	Différence	0,6	= ammoniaque 0^{millig},20
			0^{millig},93

On a, par conséquent, obtenu un peu moins de $\frac{1}{40}$ de l'ammoniaque qu'aurait pu constituer l'azote de la glairine. Comme 1 litre de l'eau sulfureuse d'où cette matière a été extraite, n'en contient guère que 1 centigramme, traité dans l'appareil, on n'en aurait probablement pas retiré plus de 0^{millig},01 d'ammoniaque.

Ces expériences, tout en prouvant que les matières orga-

niques azotées que toutes les eaux contiennent, produisent de l'ammoniaque sous l'influence des dissolutions alcalines faibles, démontrent cependant que, dans la plupart des cas, cette production doit être si minime, qu'elle ne saurait porter atteinte à la précision du dosage.

Au reste, s'il se présentait une circonstance où il importerait de prévenir toute altération de la substance organique, il suffirait très-probablement de substituer la magnésie à la potasse. Du moins, l'expérience a prouvé que, dans les mêmes conditions, la terre alcaline ne réagit pas sur la gélatine. Dans 1 litre d'eau tenant en dissolution $0^{gr},5$ de cette matière azotée, on a mis 2 grammes de magnésie préalablement hydratée; la distillation a été conduite comme à l'ordinaire, en retirant successivement du serpentin des volumes de liquide de 200 centimètres cubes qu'on a titrés.

1°.	200^{cc}.	Titre de l'acide : Avant.....	$32^{cc},7$
		Après.....	32,7
			0,0
2°.	200^{cc}.	Titre : Avant.............	32,7
		Après.............	32,7
			0,0
3°.	200^{cc}.	Titre : Avant.............	32,7
		Après.............	32,7
			0,0
4°.	200^{cc}.	Titre : Avant.............	32,7
		Après.............	32,9?

§ IV.—On a vu dans un des tableaux précédents que, dans l'eau du lac d'Enghien, l'ammoniaque entre pour moins de $\frac{1}{10}$ de milligramme par litre. J'ai jugé intéressant de rechercher combien en contenait l'eau sulfureuse qui sort tout près du lac, et que M. Bataillier, médecin inspecteur, avait bien voulu mettre à ma disposition : 1 litre d'eau en

a donné $5^{millig},06$, équivalent à $18^{millig},1$ de bicarbonate. Il est possible que ce sel ammoniacal, qu'on ne mentionne même pas dans les plus récentes analyses, contribue pour quelque chose aux propriétés médicinales des eaux sulfureuses d'Enghien.

Dans l'eau minérale ferrugineuse de Niederbronn (Bas-Rhin), qui sort des couches inférieures du grès bigarré, j'ai trouvé $0^{millig},88$ d'ammoniaque par litre, soit $3^{millig},15$ de bicarbonate. La source principale débite seule 221 litres d'eau par minute.

§ V. — Il y aurait, dans la détermination de la quantité d'ammoniaque contenue dans l'eau des mers, un sujet de belles et importantes recherches. Dans les résultats des analyses publiées jusqu'à ces derniers temps, on ne voit pas figurer de sels ammoniacaux. M. Marchand, du moins à ma connaissance, est le premier qui ait signalé ces sels dans l'eau de la mer : de 1 litre de l'eau prise à deux lieues au large, devant le port de Fécamp, il a retiré $0^{millig},57$ d'ammoniaque.

Je n'ai pu exécuter que deux expériences sur de l'eau que M. Reiset avait eu la bonté de me faire venir de Dieppe ; l'examen en a été fait douze heures après qu'elle eût été puisée près de la plage : de 1 litre, on a obtenu $0^{millig},2$ d'ammoniaque.

Ces proportions sont bien faibles, sans doute ; mais puisque l'Océan recouvre plus des trois quarts du globe, si l'on envisage sa masse, il est permis de le considérer comme un immense réservoir de sels ammoniacaux, où l'atmosphère réparerait les pertes qu'elle éprouve continuellement.

Les fleuves portent d'ailleurs à la mer de prodigieuses quantités de matières ammoniacales. Je rapporterai un seul fait. D'après M. l'ingénieur Desfontaines, le Rhin, à Lauterbourg, débite, lors des eaux moyennes, 1106 mètres

cubes par seconde (1). On a vu précédemment que l'eau de ce fleuve, prise dans la même localité, a donné, par litre :

En juin..........	0^{millig},49	d'ammoniaque.
En août..........	0^{millig},43	»
En octobre.......	0^{millig},17	»

En adoptant le moins élevé de ces résultats, on trouve encore qu'en vingt-quatre heures, le Rhin, en passant devant Lauterbourg, entraîne dans ses eaux 16245 kilogrammes d'ammoniaque, c'est-à-dire près de 6 millions de kilogrammes par année.

§ VI. — La neige, comme l'eau de pluie, renferme de l'ammoniaque : 1 litre d'eau provenant de la fonte de la neige tombée à Paris dans le mois de mars, en a donné 0^{millig},70.

La neige, en séjournant sur un champ, produit d'excellents effets ; c'est ce qu'admettent les cultivateurs. Elle retarde le refroidissement de la terre en la protégeant contre le rayonnement nocturne, souvent si intense ; elle agit alors comme un écran. J'ai vu, il y a dix ans, dans un hiver rigoureux, un thermomètre couché sur la neige descendre à — 12 degrés, pendant une nuit où l'air était calme et le ciel étoilé ; tandis qu'un autre thermomètre, qui reposait sur le sol, se maintenait à — 3°,5, les deux instruments étant séparés par une couche de neige de 1 décimètre seulement.

La neige, si l'observation que je vais rapporter est confirmée, pourrait bien encore produire un autre effet utile : celui de condenser comme réfrigérant, et de retenir à la manière des corps poreux, certaines substances volatiles émanant de la terre. Ainsi, en mars dernier, je ramassai, immédiatement après sa chute, de la neige qui recouvrait une terrasse. Trente-six heures après, dans un jardin contigu à la terrasse, je pris avec précaution de la neige déposée

---

(1) DAUBRÉE, *Description géologique du département du Bas-Rhin*, page 9.

sur la terre végétale. Dans l'eau provenant de la fusion de ces neiges, j'ai dosé par litre :

Eau de la neige ramassée sur la terrasse. 1^{millig},78 d'ammoniaq.
Eau de la neige ramassée dans le jardin. 10^{millig},34 »

Il me semble de la dernière évidence que l'ammoniaque trouvée en si forte proportion dans la neige du jardin provenait, pour la plus grande partie, des vapeurs émanant du sol.

La méthode que j'ai suivie pour doser l'ammoniaque dans les eaux est applicable à la recherche des vapeurs ammoniacales contenues dans l'atmosphère, pour laquelle je crois l'emploi des liqueurs titrées bien préférable à celui du bichlorure de platine.

MÉMOIRE SUR LES CHARBONS DE BOIS;

PAR M. VIOLETTE,
Commissaire des poudres et salpêtres à Lille.

Lu à l'Académie des Sciences dans la séance du 16 mai 1853.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Dans ce Mémoire, j'expose la série des recherches analytiques que j'ai continuées sur les charbons de bois, et dont la première partie a fait l'objet d'un précédent Mémoire, en date du 24 janvier 1851, sur le même sujet, adressé à M. le Ministre de la Guerre le 8 février 1851, présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 12 mai 1851, et inséré dans le t. XXXII, 3e série, de ce recueil.

Ce premier Mémoire se terminait par le tableau M de la carbonisation de soixante-douze espèces de bois différents, faite à la température constante de 300 degrés; d'où il ré-

sultait que tous les bois exposés à la même chaleur, au même degré préalable de dessiccation, ne donnaient pas tous la même quantité de charbon. Je rappelle ici qu'il ne faut pas confondre le mot charbon, que j'emploie pour nommer le produit solide obtenu par l'exposition des bois à une chaleur quelconque, avec le mot carbone, qui est un des éléments du charbon. On remarque dans ce tableau que, généralement, les bois les plus lourds, ébène, satinay, acajou, chêne, bois de fer, gaïac, buis, se décomposent plus difficilement, résistent davantage à la chaleur, produisent plus de charbons que les bois les plus légers, peuplier, catalpa, lilas, tilleul, etc. La cause de cette variation ne peut-elle pas être attribuée à la difficulté qu'éprouvent les matières volatiles à s'échapper entre les fibres très-rapprochées des bois plus denses, en se rappelant encore que le ligneux est très-mauvais conducteur de la chaleur? Le liége présente cependant une anomalie remarquable, puisqu'il produit un maximum de charbon; mais cela ne tient-il pas à la grande quantité d'air, mauvais conducteur de la chaleur, qui existe entre les molécules très-espacées de cette espèce d'éponge végétale? C'est ainsi que la sciure de bois, tassée dans un cylindre en toile métallique, et plongée dans un courant de vapeur surchauffée à 300 degrés, se carbonise très-difficilement, sans doute en raison de la quantité d'air interposé et emprisonné; si donc les bois légers et par conséquent spongieux se carbonisent plus facilement que les bois lourds et plus serrés, c'est, sans doute, parce que dans ceux-ci l'air contenu dans leurs petits canaux médullaires parallèles peut s'échapper, circuler librement en laissant place à la vapeur, sans être emprisonné comme dans un amas de sciure. Il serait curieux de carboniser comparativement deux brins de bois léger, saule ou tilleul, tous les deux séchés préalablement à 150 degrés, mais dont l'un aurait été comprimé et comme écrasé par une forte pression parallèle à l'axe, de manière à rapprocher les molécules, à fermer ainsi les ca-

naux, et d'examiner si tous deux donneraient, à la même température, la même quantité de charbon. En résumé, quelle qu'en soit la cause, on peut admettre comme un fait vrai, que les bois légers se carbónisent plus facilement que les bois lourds.

Analyse des charbons provenant de différents bois carbonisés à la température de 300 *degrés.*

J'ai procédé à l'analyse des charbons qui figurent au tableau M par les mêmes procédés décrits dans mon précédent Mémoire, et les résultats en sont consignés dans le tableau suivant. Je rappelle que ces analyses ont été faites avec le plus grand soin, et n'ont été acceptées que lorsque deux analyses successives ont donné deux résultats presque semblables, variables d'une unité au plus dans le calcul des éléments contenus dans 100 parties de charbon mis en expérience.

Tableau O. — *De la composition moyenne des charbons de bois différents, préparés à la température constante de 300 degrés.*

NATURE DES CHARBONS.	SUBSTANCES ÉLÉMENTAIRES TROUVÉES DANS 100 PARTIES DE CHARBON.			
	Carbone.	Hydrogène	Oxygène, azote et perte.	Cendres.
Ajonc	76,629	4,108	17,975	1,287
Baguenaudier	74,199	4,381	20,596	0,822
Bourdaine	73,236	4,254	21,962	0,569
Bois de fer	72,564	4,527	22,513	0,399
Alisier	72,475	4,614	22,294	0,624
Liége	72,362	8,528	19,110	0,000
Bois de lettre	71,850	4,373	22,316	1,454
Genêt	71,620	4,576	22,724	1,079
Aylanthe (vernis du Japon)	71,460	4,211	23,515	0,813
Genévrier	71,433	5,073	23,324	0,168
Pin sauvage	71,358	5,948	21,694	0,500
Lierre	71,198	4,243	24,204	0,354
Bouleau	71,133	4,552	23,554	0,760
Pin maritime	71,000	5,011	22,939	0,544
Boule-de-neige	70,992	2,353	20,657	0,531
Aubépine	70,793	4,443	23,417	1,345
Palmier	70,724	4,552	23,493	1,230
Robinier	70,595	5,230	22,772	1,407
Buis	70,499	3,740	25,115	0,643
Cytise	70,429	4,714	24,246	0,610
Frêne	70,395	4,539	24,367	0,692
Érable	70,069	4,613	24,892	0,425
Cerisier	70,028	3,928	25,284	0,755
Catalpa	69,948	4,799	24,347	0,902
Sureau	69,936	4,837	24,517	0,708
Mélèze	69,887	5,088	24,552	0,472
Merisier à grappe	69,872	4,313	25,185	0,424
Tilleul	69,829	5,452	23,023	1,695
Thuya du Canada	69,713	5,412	24,294	0,580
If	69,620	5,864	24,210	0,304
Clématite	69,598	4,823	24,400	1,129
Épine-vinette	69,479	4,960	25,347	0,268
Lilas	69,439	4,633	24,805	1,121
Troëne	69,322	3,015	24,577	3,085
Coudrier	69,311	4,823	24,973	0,892

Tableau O. — *De la composition moyenne des charbons de bois différents, préparés à la température constante de 300 degrés.*

NATURE DES CHARBONS.	SUBSTANCES ÉLÉMENTAIRES TROUVÉES DANS 100 PARTIES DE CHARBON.			
	Carbone.	Hydrogène	Oxygène, azote et perte.	Cendres.
Chèvrefeuille	69,287	4,603	25,122	0,992
Sycomore (érable)	69,229	4,402	25,082	1,236
Néflier	69,209	4,643	25,259	0,887
Marronnier (d'Inde)	69,194	5,362	24,374	1,069
Fusain	69,135	4,763	25,385	0,716
Châtaignier	69,127	4,326	26,125	0,421
Cornouiller (sanguin)	69,026	3,840	26,490	0,634
Églantier	68,993	5,119	25,391	0,496
Saule	68,900	5,133	24,633	1,333
Platane	68,879	4,797	25,572	0,749
Coton cardé	68,852	5,213	24,690	1,245
Charme	68,835	4,142	26,382	0,641
Peuplier (tronc)	68,741	4,866	25,539	0,853
Satinay	68,705	4,830	25,765	0,700
Cocotier	68,268	4,053	23,984	3,695
Houx	68,521	4,741	25,890	0,847
Vigne	68,202	4,980	26,084	0,280
Cognassier	68,180	4,068	27,053	0,698
Tremble	68,169	5,512	25,729	0,589
Ébène	68,047	3,868	27,879	0,205
Groseillier	67,988	5,117	25,704	1,190
Agaric (de saule)	67,636	3,489	20,643	8,231
Chêne	67,421	4,099	28,479	0,200
Pommier	67,401	5,150	27,068	0,381
Peuplier (racine)	67,020	5,217	26,674	1,088
Orme	66,862	4,669	28,181	0,288
Acajou	66,821	4,622	27,378	1,178
Prunier	66,118	5,756	27,529	0,596
Poirier	65,924	5,310	28,243	0,522
Jonc	64,281	4,744	30,596	0,378
Gaïac	64,165	4,333	31,014	0,487
Chènevotte	62,127	4,976	31,499	1,396
Paille de blé	61,090	4,365	33,785	0,759
Peuplier (feuille)	52,514	4,819	41,277	1,388

Dans ce tableau, qui renferme les charbons rangés dans l'ordre de leur contenance maximum en carbone, on voit que les charbons des différents bois préparés à la même température ne renferment pas la même quantité de principes élémentaires, et que la différence, quant au carbone, a été de 15 pour 100 environ. Ce résultat n'a pas lieu d'étonner; car, puisque la même chaleur a différemment décomposé les bois dans l'acte antérieur de la carbonisation, les charbons ont nécessairement conservé une quantité différente de leurs principes constitutifs. Néanmoins cette variation dans le carbone est trop peu considérable pour qu'on en puisse tirer une conséquence bien précise. Si les bois étaient uniquement composés de ligneux et d'eau, il est probable qu'à la même température ils produiraient la même quantité de charbon, et que celui-ci contiendrait la même quantité de carbone; mais ils n'ont pas cette composition simple et théorique. Ils renferment des substances bien différentes: de la gomme, du sucre, de la résine, des corps gras, des matières salines, etc., ce qui peut expliquer les variations. En résumé, je pense que les bois purs, c'est-à-dire débarrassés, par des opérations chimiques ou mécaniques, des substances autres que les ligneux, exposés à la même température, donneront des quantités égales de charbon, celui-ci contenant des quantités égales de carbone; mais les bois simplement desséchés ne produisent pas, pratiquement dans les mêmes circonstances, exactement la même quantité de charbon, et celui-ci ne renferme pas la même quantité de carbone.

Analyse du bois pris sur diverses parties d'un même arbre.

Les bois qui ont fait l'objet des expériences précédentes ont des âges différents; de plus, ils ont été prélevés sur des rameaux plus ou moins gros, à une partie quelconque de l'arbre. Or, en réfléchissant aux variations précédem-

ment exposées, j'ai pensé qu'elles pouvaient peut-être avoir pour origine la distribution inégale du carbone dans les diverses parties du même arbre. J'ai donc recherché si, dans l'arbre tout entier, le carbone était également réparti dans la feuille aussi bien que dans le chevelu de la racine ; c'était là un sujet de recherches fort délicates, mais que le procédé si précis que j'ai employé dans mes analyses permettait de tenter. En conséquence, j'ai choisi dans mon jardin un grand cerisier, âgé de 30 ans environ, plein de force et de séve, chargé de feuilles, et je l'ai fait déraciner au mois d'octobre, au moyen d'une large excavation du sol, afin de protéger et de conserver les racines les plus ténues, les plus délicates, véritables fils auxquels on donne le nom de chevelu. L'arbre abattu, on a prélevé sur le tronc, sur les branches et sur les racines, des échantillons de la manière suivante, *fig.* 1 : Le tronc, qui avait $2^{m},50$ de longueur et $0^{m},30$ de diamètre, a été scié au milieu de sa hauteur perpendiculairement à l'axe, et l'on a détaché à l'endroit *a* un disque de $0^{m},04$ d'épaisseur. On a détaché des échantillons semblables aux endroits *b*, *c*, *d* d'une même branche et aux places *e*, *f*, *g* de la même racine.

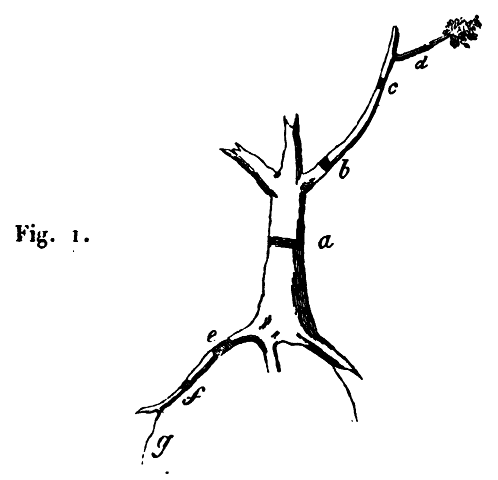


Fig. 1.

L'échantillon d, prélevé sur l'extrémité du rameau le plus ténu, a environ 0,002 de diamètre, et le chevelu g a la finesse d'un fil délié : on a enlevé des portions d'écorce, et enfin on a détaché des feuilles. Tous ces échantillons ont été façonnés, soit en menus copeaux, soit en petites bûchettes de 0^m,002 à 0^m,003 de diamètre, déposés dans des petites capsules en papier, et placés pendant cinq jours sur un récipient en fonte, dans lequel circulait un courant de vapeur d'eau provenant d'une chaudière à vapeur. Ainsi exposés à l'air, et à une température de 80 degrés environ, ils ont tous acquis un degré de dessiccation semblable et comparable; ils ont été ensuite enfermés dans des flacons bien secs, et soumis successivement à l'analyse. Je rappelle que les analyses du même échantillon ont été multiples, et acceptées seulement lorsque les résultats ne différaient pas d'une unité dans le calcul en centièmes.

TABLEAU P. — *De la composition du bois pris sur diverses parties du même arbre.*

NATURE DU BOIS.		SUBSTANCES ÉLÉMENTAIRES TROUVÉES DANS 100 PARTIES DE BOIS.			
		Carbone.	Hydrogène	Oxygène et azote.	Cendres.
Feuille		45,015	6,971	40,910	7,118
Petite branche (*d*)	Écorce	52,496	7,312	36,737	3,454
	Bois	48,359	6,605	44,730	0,304
Moyenne branche (*c*)	Écorce	48,855	6,342	41,121	3,682
	Bois	49,902	6,607	43,356	0,134
Grosse branche (*b*)	Écorce	46,871	5,570	44,656	2,903
	Bois	48,003	6,472	45,170	0,354
Tronc (*a*)	Écorce	46,267	5,930	44,755	2,657
	Bois	48,925	6,460	44,319	0,296
Grosse racine (*e*)	Écorce	49,085	6,024	48,761	1,129
	Bois	49,324	6,286	44,108	0,231
Moyenne racine (*f*)	Écorce	50,367	6,069	41,920	1,643
	Bois	47,390	6,259	46,126	0,223
Racine chevelue avec écorce (*g*)		45,063	5,036	43,503	5,007

Désirant également constater si l'eau était également disséminée dans l'arbre, j'ai fait sécher à 100 degrés des feuilles et des branches fraîches, et j'ai reconnu 60 pour 100 dans la feuille, et 45 pour 100 d'eau dans la branche. S'il faut ajouter foi à ce tableau, les éléments constitutifs du bois ne sont pas uniformément répandus dans le même arbre; mais, je dois le dire, cette assertion est trop importante pour que je ne sollicite pas de nouvelles expériences à ce sujet. J'ai mis tous mes soins à la dessiccation et à l'analyse des échantillons; mais l'erreur est toujours possible, et je sais que les faits d'une vérité absolue sont aussi rares que difficiles à constater. Néanmoins, nous allons tirer de l'examen du tableau P, tel que nous l'ont donné les analyses, les conséquences suivantes : 1° Les éléments constitutifs du bois, c'est-à-dire le carbone, l'hydrogène, etc., ainsi que l'eau et les substances minérales, sont inégalement répandues dans les diverses parties d'un même arbre; 2° les feuilles et les racines chevelues, c'est-à-dire les deux parties extrêmes de l'arbre, ont une composition semblable entre elles, mais différente des autres parties de l'arbre; 3° les écorces des parties extrêmes du même arbre ont entre elles une composition presque semblable, et différente des écorces des autres parties de l'arbre; 4° le bois a la même composition dans toutes les parties du même arbre; 5° les feuilles et les racines extrêmes sont moins carbonées que l'écorce et le bois, elles contiennent 5 pour 100 en moins de carbone; 6° les écorces des parties extrêmes, petites branches et racines, sont plus carbonées que l'écorce du tronc; elles contiennent environ 5 pour 100 de carbone en plus; 7° les feuilles renferment environ $\frac{1}{3}$ plus d'eau que les branches; 8° les feuilles et les racines contiennent beaucoup plus de substances minérales que les autres parties de l'arbre; les feuilles en contiennent plus que l'écorce. Les feuilles fournissent vingt-cinq fois plus de cendres que le bois du tronc, et les écorces dix fois plus.

Le fait le plus saillant est l'inégale distribution des substances minérales dans le même arbre; il avait été déjà reconnu par d'autres chimistes : il est, du reste, incontestable, car il résulte ici, non plus d'une analyse délicate, mais d'une simple pesée. On voit que les feuilles sont de véritables magasins dans lesquels sont mis en réserve les minéraux; de plus, si l'on se rappelle qu'indépendamment de la grande quantité d'eau qu'elles contiennent, elles échangent avec l'air l'oxygène, l'acide carbonique et peut-être l'azote, on peut à bon droit les considérer comme le véritable laboratoire dans lequel se constituent les principes végétaux qui ne sont plus que charriés, et mis en place, pour ainsi dire, par la séve. Les racines qui ont une constitution analogue à celle des feuilles remplissent-elles la même fonction? sont-elles des organes actifs, ou bien ne sont-elles que des appendices aspirateurs et indifférents, apportant dans le laboratoire supérieur les éléments absorbés? La première hypothèse n'est possible qu'en admettant, avec quelques expérimentateurs, que la racine choisit les éléments qui lui sont convenables, en laissant de côté ceux qui lui sont inutiles ou nuisibles. Une analyse chimique du même végétal, incontestable par la rigueur des résultats, jetterait sans doute une vive lumière dans ces mystères de la vie végétale, qui ne pourront être dévoilés que par des faits bien observés, et il serait à désirer que de jeunes chimistes voulussent bien entreprendre cette tâche.

Mes recherches analytiques étant terminées, il me reste à étudier les propriétés physiques des différents charbons.

Hygrométricité des charbons d'un même bois préparés à des températures croissantes.

Hygrométricité des charbons. — Il était utile de rechercher la propriété hygrométrique des charbons, c'est-à-dire la facilité plus ou moins grande avec laquelle ils absor-

nt l'eau, non point par immersion, mais par leur position prolongée dans l'air saturé d'humidité : cette opriété intéresse la fabrication des poudres. A cet effet, a retiré des bocaux, dans lesquels ils étaient enfermés puis leur carbonisation, des cylindres de charbon dont on mmédiatement constaté le poids; ils ont été aussitôt pla- ; dans des assiettes surnageant l'eau contenue dans un ınd bassin en cuivre, qui a été placé dans une chambre ılement fort humide; on les a pesés tous les huit jours ndant plus de trois mois, et l'on n'a cessé l'opération que 'sque deux pesées successives n'ont plus présenté de férence. Le tableau Q suivant indique les résultats tenus :

BLEAU Q.— *Quantité d'eau absorbée par les charbons du même bois* (bourdaine), *préparés à des températures croissantes.*

TEMPÉRATRE de la carbonisation.	QUANTITÉ D'EAU absorbée par 100 parties de charbon.	TEMPÉRATURE de la carbonisation.	QUANTITÉ D'EAU absorbée par 100 parties de charbon.
150°	20,862	290°	6,920
160	18,220	300	7,608
170	18,180	310	7,200
180	16,660	320	5,554
190	11,626	330	4,504
200	10,018	340	5,924
210	9,742	350	5,894
220	8,954	432	4,704
230	8,800	1023	4,676
240	6,666	1100	4,444
250	7,406	1250	4,760
260	6,836	1300	2,224
270	6,306	1500	2,204
280	7,879	"	"

On remarque les faits suivants :

1°. La quantité d'eau absorbée par les charbons de bois rie avec la température de la carbonisation; elle diminue

au fur et à mesure que cette température augmente, et devient très-faible lorsque celle-ci a atteint son plus haut degré.

2°. Les bois proprement dits, c'est-à-dire ceux compris dans les limites de 160 à 250 degrés, commencement de la carbonisation, absorbent beaucoup plus d'eau que les charbons produits aux températures de 250 à 350 degrés. Ainsi le bois préparé à 150 degrés absorbe environ quatre fois plus d'eau que le charbon préparé à 350 degrés.

3°. Les charbons produits aux températures de 150 à 250 degrés, charbons imparfaits, incuits, brûlots, absorbent depuis 20 jusqu à 7 pour 100 d'eau environ; les charbons proprement dits, faits aux températures comprises entre 250 et 432 degrés, peuvent absorber de 7 à 5 pour 100 d'eau. Les charbons faits aux plus hautes températures n'absorbent guère que 4 à 2 pour 100 d'eau. Il était intéressant de constater si le charbon pulvérisé absorbait plus ou moins d'eau que le même charbon en morceaux; à cet effet, j'ai réduit en poudre, soit à la lime, soit sous le pilon, des charbons obtenus à des températures variables, et j'ai reconnu que le charbon en poudre absorbait depuis $\frac{1}{3}$ jusqu'à deux fois plus d'eau que le même charbon en morceau. Ce fait est intéressant pour le poudrier, puisqu'il indique qu'il faut se garder de pulvériser à l'avance le charbon, qui résiste mieux à l'humidité lorsqu'il est en morceaux; mais il intéresse aussi le physiologiste, car il semble indiquer que la constitution physique du bois a de l'influence sur sa capacité absorbante.

MM. Botté et Riffault disent, dans leur *Traité sur l'art de fabriquer la poudre,* que le charbon récemment fait peut absorber de l'eau jusqu'à 14 pour 100 de son poids; je n'ai jamais constaté une aussi forte absorption : mais en présence de l'assertion précédente, et en même temps de l'irrégularité de quelques résultats consignés au tableau Q, il est permis d'élever des doutes sur la vérité absolue des

nombres inscrits audit tableau. Il est très-possible que tous ces charbons aient repris un peu d'humidité dans les flacons, où ils ont séjourné pendant près de six mois avant d'être soumis à l'épreuve de l'hygrométricité; les bouchons de liége ne sont pas parfaitement imperméables, et les flacons ont été souvent ouverts pour des recherches antérieures.

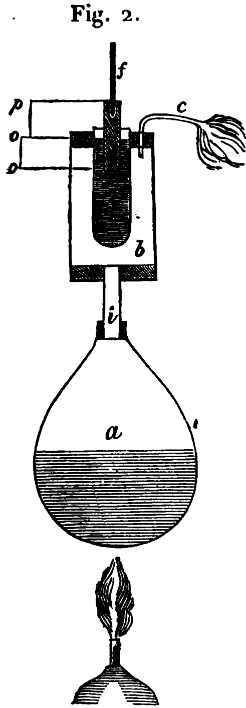
En résumé, les nombres énoncés dans le tableau Q devraient être vérifiés par de nouveaux essais; ils sont peut-être trop faibles, mais leur rapport sera le même, et la loi de la décroissance de l'humidité avec l'augmentation de la température de la carbonisation est un fait qu'on peut accepter comme véritable.

Conductibilité des charbons de bois pour la chaleur.

On sait que les charbons fortement calcinés conduisent beaucoup mieux la chaleur que les charbons non calcinés. J'ai cherché à mesurer cette importante propriété. Les procédés connus font défaut, car ils indiquent seulement des différences entre les corps, mais sans comparaison numérique, sans mesure. Voici le procédé que j'ai adopté, et qui, mieux étudié, pourra peut-être servir à mesurer la conductibilité pour la chaleur des autres substances. (Voir *fig.* 2.)

J'ai choisi un cylindre de charbon *f*, dont j'ai creusé une des extrémités pour y loger à frottement la boule d'un très-petit thermomètre à mercure, et j'ai plongé l'autre extrémité dans une source constante de chaleur, du mercure entretenu à une température constante par un courant de vapeur d'eau : le charbon a $0^m,007$ de diamètre environ, et $0^m,025$ de longueur; la partie immergée, de *o* à *o'*, a $0^m,006$ de hauteur; la boule occupe une hauteur de $0^m,014$, de sorte que la distance entre celle-ci et la source de chaleur ou la surface du mercure, est de $0^m,005$. Or, la quantité de chaleur qui, dans un même temps, traversant

Fig. 2.



cette distance *op* à travers les molécules du charbon, passera dans le thermomètre, indiquera la conductibilité, dont les degrés thermométriques seront la mesure. Il eût été à désirer que cette distance *op*, autrement dit le chemin à parcourir par la chaleur à travers le corps dans un temps donné, eût été plus grande, ce qu'il faudrait faire pour d'autres substances; mais la petitesse des échantillons de charbons dont je disposais, m'a forcé à subir ces faibles dimensions.

Voici les dispositions adoptées pour réaliser les conditions précédentes :

a petit ballon en verre, à moitié rempli d'eau, qu'on fait bouillir pour produire un courant de vapeur; *b* tube en verre, de 0,05 de diamètre, muni de deux bouchons, dont l'un reçoit le tube de communication *i* et l'autre le tube *d*, de 0,03 de diamètre et rempli de mercure; le tube *c* sert d'issue à la vapeur, qui traverse le tube *b* en chauffant le mercure; *f* charbon mis en expérience et muni de son thermomètre. La température du mercure a été constamment maintenue à 96 degrés; les essais ont toujours été doubles sur chaque échantillon et ont fourni les mêmes résultats; afin de comparer la conductibilité des charbons avec une conductibilité connue, celle du fer, on a façonné un cylindre de fer de la grosseur du charbon, comme l'indique la figure.

L'immersion du charbon a eu lieu pendant 15 minutes, et l'indication thermométrique a été observée trois fois,

après 5 minutes écoulées; après 15 minutes d'immersion, la température du charbon restait stationnaire.

TABLEAU R. — *Conductibilité pour la chaleur des charbons d'un même bois* (bourdaine), *préparés à des températures croissantes.*

TEMPÉRATURE de la carbonisation.	TEMPÉRATURE du charbon avant la mise en expérience	INDICATIONS DU THERMOMÈTRE Après 5 minutes.	Après 10 minutes.	Après 15 minutes.	CONDUCTIBILITÉ des charbons comparée à celle du fer, représentée par 100.
160°	27°,00	56°,0	57°,0	57°,5	59°,5
200	27,00	57,0	57,5	58,0	60,1
250	27,00	57,5	57,5	5	60,1
300	27,00	58,0	59,0	59,5	61,6
1023	26,5	61,0	62,0	62,0	64,2
1250	26,50	62,0	62,50	63,0	65,2
1500	26,00	63,0	63,50	64,0	66,3
Charbon des cornues à gaz...........	26,00	81,0	82,0	82,0	84,7
Fer plein.........	22,00	96,5	96,5	96,5	100,0

Les nombres de la dernière colonne ont été obtenus en multipliant ceux de la colonne précédente par 1,036, rapport de 100 à 96,50.

On remarque les faits suivants :

1°. La conductibilité des charbons pour la chaleur croît avec la température de la carbonisation;

2°. Elle est faible et peu variable entre le bois proprement dit et les charbons faits à de faibles températures, comprises entre 300 et 400 degrés;

3°. Elle croît plus rapidement dans les charbons faits à des températures élevées, où elle est environ les $\frac{2}{3}$ de celle du fer.

On voit que le bois, regardé comme un corps mauvais conducteur de la chaleur, la laisse passer assez facilement, de sorte qu'un récipient en bois enveloppant un récipient

en fer dans lequel serait un foyer calorifique, laissera passer, à parois d'égale épaisseur, les $\frac{3}{5}$ des rayons calorifiques qui traverseront ce fer; il est vrai que, dans de semblables circonstances, le bois est plus épais que le fer, et s'oppose à la déperdition de chaleur par la quantité d'air retenue dans ses pores. Il serait intéressant de mesurer, par ce procédé perfectionné, la conductibilité de corps réputés mauvais conducteurs du calorique, tels que le soufre, les résines, etc., etc.

J'ai mesuré la conductibilité de la plupart des charbons de bois différents, préparés à la température de 300 degrés, et je l'ai trouvée sensiblement la même, de sorte que la température de la carbonisation est le seul élément qui semble faire varier cette propriété. Au reste, je le répète, je ne présente ces résultats que comme les essais d'un procédé qui n'est pas suffisamment sensible; ainsi, les conductibilités du fer et du cuivre n'ont pas présenté de différences, et cependant elles ne sont pas égales. Aussi ce procédé doit être modifié, et ne pourra acquérir une certaine précision, que lorsqu'on s'environnera de toutes les conditions nécessaires pour éloigner les causes extérieures et perturbatrices.

Dessiccation. — Avant de quitter ce sujet, je vais dire quelques mots sur la dessiccation, opération qui intéresse le service des poudres en maintes circonstances, entre autres la fourniture des bois à charbon, dont on ne paye au fournisseur que le poids sec. Dans ce dernier cas, on expose des échantillons de bois dans un four ordinaire préalablement chauffé, et l'échantillon n'est reconnu sec que lorsque deux pesées successives dudit échantillon ne présentent plus de différence. Ce procédé peut convenir à la pratique ordinaire, qui admet des variations que l'on suppose pouvoir se compenser, mais il n'est pas exact. Pour qu'il en fût autrement, il faudrait que le four fût chauffé à une température constante et déterminée, ce qui est loin d'avoir lieu. Dessécher le bois, c'est le priver de l'eau interposée; mais le départ de l'eau dépend essentiellement de

la température à laquelle on expose le bois, comme l'indiquent les expériences suivantes :

J'ai choisi quatre rondins de chêne, frêne, orme et noyer, conservés en magasin depuis 2 ans, et j'en ai enlevé avec la scie des échantillons ayant la forme d'un parallélipipède allongé, de $0^m,20$ de long sur $0^m,01$ d'équarrissage. Ces échantillons, exposés pendant deux heures dans l'appareil de carbonisation à un courant de vapeur d'eau surchauffé aux températures croissantes de 125 à 225 degrés, commencement de la décomposition, ont perdu les quantités d'eau suivantes :

Tableau S. — *Quantités d'eau perdues par des bois exposés à des températures croissantes.*

TEMPÉRATURE de la dessiccation.	QUANTITÉS D'EAU PERDUES PAR 100 PARTIES DE BOIS DIFFÉRENTS SOUMIS A LA DESSICCATION.			
	Chêne.	Frêne.	Orme.	Noyer.
125°	15,26	14,78	15,32	15,55
150	17,93	16,19	17,02	17,43
175	32,13	21,22	36,94	21,00
200	35,80	27,51	33,38	41,77
225	44,31	33,38	40,56	36,56

On voit que la quantité d'eau enlevée, dans le même bois ou le degré de dessiccation, varie considérablement avec la température. Il est bien vrai que, entre 200 et 225 degrés, l'eau seule ne s'échappe pas, et qu'il y a un léger commencement de décomposition à 225 degrés; mais de 125 à 200 degrés la variation dans la quantité d'eau dégagée est évidente. On lit dans les Traités de chimie que le bois contient *tant* d'eau; cette énonciation ne peut être exacte qu'en indiquant le degré de la dessiccation, qui influe si considérablement sur les résultats obtenus. Dans le service des poudreries il conviendrait, dans l'intérêt commun de l'État et du

fournisseur, d'adopter une température déterminée de dessiccation, facile à maintenir, celle produite par exemple par la vapeur d'eau; car le chauffage du four varie dans des limites plus grandes que celles comprises entre 125 et 200 degrés. On sait que la cuisson du pain s'opère convenablement à 200 degrés, et qu'à cette température il y a commencement de carbonisation et formation de la croûte colorée. Cette cuisson et celle des biscuits s'opèrent très-facilement, en immergeant la pâte dans un courant de vapeur d'eau surchauffée à 200 degrés, comme je l'ai maintes fois pratiqué. Dans les poudreries munies d'une chaudière à vapeur, il serait très-facile d'installer un appareil servant à dessécher les bois à charbon soumis à la réception.

Conductibilité des charbons pour l'électricité.

On sait qne les charbons calcinés fortement, conduisent beaucoup mieux l'électricité que ceux qui ont été peu calcinés. J'aurais voulu pouvoir mesurer cette conductibilité, et trouver la relation de cette propriété avec la température de la carbonisation; mais les instruments m'ont manqué, et cette recherche est encore à faire. Néanmoins je puis citer une expérience qui met en évidence cette propriété. On voit briller sur les boulevards de Paris la lumière électrique, produite par la rencontre de deux courants entre la pointe de deux charbons. On se sert, à cet effet, du charbon extrait des cornues à gaz, véritable graphite ou carbure de fer; la lumière est inégale et vacillante à cause de l'impureté de ce charbon, qui d'ailleurs se consume assez promptement. Or, j'ai remis à M. Archereau, qui s'occupe avec habileté de ce genre d'éclairage, des fragments de charbon de bois de bourdaine préparés à la température de 1500 degrés, en l'invitant à les mettre dans le circuit voltaïque à la place des charbons des cornues à gaz. Or, la lumière électrique a été beaucoup plus vive et plus brillante, sans aucune intermittence, et a projeté une clarté surprenante et beaucoup plus

blanche : en même temps la durée de ce charbon de bois a été beaucoup plus considérable. Il sera facile, à l'avenir, de préparer pour cet usage des charbons de bois dans les fourneaux servant à la fusion de la fonte.

Recherche de la densité des charbons de bois.

Densité des charbons et des bois. — La densité du charbon est la recherche qui m'a demandé le plus de temps, de soins et de patience. On connaît la difficulté de déterminer la pesanteur spécifique des corps poreux, et combien les méthodes manquent de cette précision nécessaire à l'objet particulier de mes recherches. Je pensais qu'il devait exister une relation entre la densité et la composition des charbons, et je cherchais un procédé capable de mettre en évidence les différences de densité toujours très-faibles entre des charbons faits à des températures voisines et peu différentes. Comme il importe de chercher à déterminer d'une manière prompte et sûre la composition des charbons, pour y conformer le dosage des poudres, j'espérais que la densité pourrait remplacer l'analyse, qui est impossible dans une fabrication courante par ses difficultés. Le procédé auquel je me suis arrêté est celui-ci : on introduit un poids p de charbon dans un petit flacon rempli aux trois quarts d'eau distillée, *fig.* 3; on le laisse pendant huit à dix jours sé-

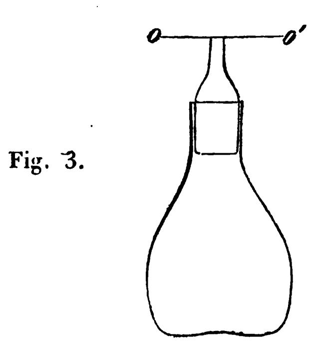


Fig. 3.

journer dans le vide, on le remplit ensuite complétement d'eau distillée, et on en détermine le poids P'; on a pris préalablement le poids P du flacon plein d'eau distillée seulement; la densité du charbon sera donnée par l'équation

$$\frac{p}{p+P-P'}.$$

Le flacon dont je me sers a la forme spéciale représentée par la *fig.* 3. Il est en verre fort mince; son bouchon est usé à l'émeri, creux, et se termine en pointe effilée, qui permet de maintenir l'eau intérieure au niveau constant *oo'*; plein d'eau à 15 degrés, il pèse 39gr,306. On place dans le vide le flacon plein d'eau et contenant le charbon, pour faciliter l'introduction de l'eau dans les pores de celui-ci; j'avais d'abord pris du charbon en morceau, mais des fragments surnagent, d'autres se précipitent avec le temps au fond de l'eau; le départ de l'air est très-lent, très-difficile, et les résultats peu comparables. J'ai fait disparaître cette difficulté, en réduisant soit dans le mortier, soit à la lime, le charbon en poudre impalpable, comme du noir de fumée, que je faisais passer au travers d'une toile de soie à tissu très-serré : ainsi préparé, le charbon se précipite de suite au fond de l'eau, et se débarrasse facilement de tout l'air interposé. Les charbons ont toujours été préalablement séchés à 100 degrés, pour leur conserver une humidité comparable. Il importe de les laisser séjourner le plus longtemps possible dans le vide. Je les y ai laissés pendant dix jours. J'ai toujours opéré sur un gramme de charbon, et les expériences ont toujours été multipliées pour le même échantillon, n'admettant les résultats que lorsqu'ils présentaient très-peu de différences. Les pesées ont été faites sur une balance d'analyse fort sensible, dans laquelle on pesait facilement le milligramme.

La densité des charbons ainsi déterminée est la densité absolue, celle de la substance solide seule, indépendamment

de ses pores, qu'on s'est efforcé de briser, pour mettre en contact parfait l'eau et la matière solide : elle est rapportée à l'eau distillée prise pour unité, et représentée par 1000.

Tableau T. — *De la densité des charbons d'un même bois, préparés à des températures croissantes.*

Température de la carbonisation.	Densité des charbons.	Température de la carbonisation.	Densité des charbons.
150°	1507	310°	1422
170	1490	330	1428
190	1470	350	1500
210	1457	432	1709
230	1416	1023	1841
250	1413	1250	1862
270	1402	1500	1869
290	1406	Fusion du plat..	2002

On fait les observations suivantes :

1°. La densité des charbons est plus grande que celle de l'eau.

2°. La densité des charbons varie avec la température de la carbonisation.

3°. La densité des charbons préparés aux températures comprises entre 150 et 270 degrés décroît de 1507 à 1402 : celle des charbons préparés aux températures comprises entre 270 et 350 degrés croît, au contraire, de 1402 à 1500. Elle croît encore dans les charbons préparés aux températures comprises entre 350 et 1500 degrés, et atteint sa valeur maximum, qui est de 2002.

4°. La densité du charbon préparé à 350 degrés est la même que celle du bois qui l'a produite. La densité maximum, celle du charbon fait à la fusion du platine, est environ deux fois plus grande que celle de l'eau.

5°. La densité la plus faible, c'est-à-dire 1402, est celle du charbon le plus inflammable, comme on le verra plus loin.

Les densités ci-dessus déterminées sont aussi exactes

qu'il m'a été donné de le faire, mais elles devraient être déterminées plus rigoureusement encore, à l'aide d'expériences nombreuses sur des charbons de composition bien définie. Le tableau comparatif et vrai de la densité et de la composition des charbons offrirait un grand intérêt pour le service des poudres, parce qu'il suffirait de prendre la densité d'un charbon pour en connaître la composition élémentaire, en se dispensant de toute analyse. On pourrait encore prendre simultanément la densité d'un charbon de titre bien connu en carbone, conservé comme type, soit roux, soit noir, et celle du charbon inconnu, et la valeur de la différence constatée indiquerait la nature de ce dernier.

Recherche de la densité des bois.

J'ai cherché également à déterminer par le même procédé la densité de tous les bois qui m'ont servi à préparer les charbons dont je me suis occupé. J'avais d'abord opéré sur des bois en gros fragments ; mais la diversité des résultats très-disparates m'a engagé à réduire considérablement leur volume : à cet effet, les bois ont été coupés en très-petits fragments de $0^{m},02$ de longueur et 0,001 d'équarrissage au plus, et introduits dans des tubes pleins d'eau et placés sous une cloche dans le vide de la machine pneumatique. A peine fait-on agir la pompe aspirante, qu'on voit presque tous ces bois, enveloppés d'une multitude de bulles d'air adhérentes, gagner la surface de l'eau ; mais l'air interposé dans les fibres continuant à s'échapper, on les voit bientôt tomber au fond de l'eau et s'y maintenir, en laissant continuellement dégager des bulles d'air nombreuses. Ce dégagement diminue avec le temps, et, après cinq jours d'immersion dans le vide, il a complétement cessé. On procède alors aux pesées servant à déterminer les densités. On plaçait dans le vide et à la fois vingt tubes de verre contenant chacun l'eau et un gramme de bois, qu'on transvasait ensuite avec soin et après cessation de tout dégage-

ment gazeux, dans le petit flacon à densité : ce dernier, bien rempli d'eau et parfaitement essuyé, était pesé immédiatement.

J'ai déterminé ainsi les densités de soixante-douze espèces de bois ; mais comme elles présentent peu de différence entre elles, je me contenterai d'en indiquer un certain nombre dans le tableau suivant :

TABLEAU U. — *Densité de différents bois préalablement séchés à 100°, l'eau étant prise pour unité et représentée par* 1000.

NATURE DU BOIS.	DENSITÉ.	NATURE DU BOIS.	DENSITÉ.
Agaric	1422	Faux-ébénier	1464
Ajonc	1430	Frêne	1490
Alisier	1470	Fusain	1429
Aubépine	1464	Gaïac	1490
Aylanthe	1410	Genévrier	1412
Baguenaudier	1424	Houx	1443
Bois de fer	1481	If	1416
Bois de lettre	1432	Jonc	1140
Bourdaine	1438	Lilas	1443
Buis	1458	Mélèze	1432
Cerisier	1430	Merisier	1443
Châtaignier	1445	Néflier	1432
Chêne	1462	Orme	1424
Chènevotte	1445	Palmier	1490
Chèvrefeuille	1458	Peuplier	1418
Clématite	1445	Pin maritime	1461
Cocotier	1470	Pommier	1432
Cognassier	1438	Satinay	1442
Cornouiller	1451	Saule	1449
Coudrier	1488	Saule pourri	1412
Églantier	1456	Thuya	1485
Épine-vinette	1468	Tremble	1449

On voit que la densité de tous ces bois a varié entre 1410 et 1490 : ces différences me semblaient d'autant moins réelles, que le même bois, l'if, dont la densité était de 1416, ayant été abandonné à lui-même, dans l'eau, pen-

dant deux mois, a pris une densité de 1492. Ces variations étaient donc dues à une différence d'imbibition, provenant uniquement de celle de leurs vides ou pores moléculaires, et il était permis d'espérer qu'en faisant disparaître cette inégalité de porosité, on trouverait une densité semblable et uniforme pour tous les bois. A cet effet j'ai opéré comme je l'ai fait pour les charbons, et j'ai réduit les bois suivants, de nature très-différente, en poudre impalpable, à l'aide de la lime : ces bois ainsi pulvérisés, séchés ensuite à 100 degrés, ont été abandonnés dans l'eau et dans le vide pendant dix jours, et ont donné les densités suivantes :

TABLEAU V. — *Densité de quelques bois préalablement pulvérisés.*

NATURE DU BOIS.	DENSITÉ.
Bois de fer............	1515
Chêne............... ..	1510
Bourdaine.............	1520
Peuplier...............	1512
Liége..................	1300

Mes prévisions étaient justes et les bois ont tous la même densité qui est de 1500 environ, c'est-à-dire égale à une fois et demie celle de l'eau.

On ne remarque pas sans étonnement que le liége est plus pesant que l'eau ; on voit, en effet, sa poussière tomber rapidement au fond de ce liquide et se comporter comme les autres bois. Il est même plus que probable que si le liége eût séjourné dans l'eau et dans le vide pendant deux mois, au lieu de dix jours, il eût atteint la densité générale de 1500. Si le liége surnage l'eau ordinairement, c'est non point en raison de sa densité plus légère, mais à cause de sa grande porosité, qui est préservée de l'imbibition de l'eau par une substance gommo-résineuse enduisant et fermant ses cavités intérieures. Les densités des bois consignées dans

les livres paraissent n'être que l'expression de leur porosité moléculaire.

Puisque les bois ont, comme nous l'avons vu, une composition et une densité semblables, il n'est pas surprenant que la chaleur les affecte tous de la même manière, et produise des charbons semblables à la même température et variables seulement avec la température de leur carbonisation. Les résultats simples sont généralement vrais, car la variation dans les phénomènes analogues n'est souvent qu'apparente et disparaît avec les circonstances extérieures ou contraires, en laissant place à l'unité, qui semble être la loi universelle.

En résumé, la densité de tous les bois est plus grande que celle de l'eau; elle est de 1500, celle-ci étant représentée par 1000.

Densité de diverses substances.

J'ai pris la densité des substances suivantes:

Densité du charbon de bois préparé en vase clos, à la température de 350 degrés	1392
Densité de la houille	1292
Densité du noir de fumée calciné	2300

On voit que la densité du charbon fait en vase clos est beaucoup plus faible que celle du charbon fait en vase ouvert à cette température; c'est, comme je l'ai déjà dit, une substance frittée, fondue, miroitante, toute imprégnée d'une substance bitumineuse brillante. J'ai pris la densité d'une houille qui me sert de combustible, pour savoir si cette matière et la précédente pouvaient être quelque peu assimilées. Cette comparaison n'indique pas une différence qui empêche tout rapprochement; mais des réactions chimiques, que j'entreprendrai ultérieurement, peuvent seules démontrer si l'analogie physique entre ces deux substances permet de les ranger dans la même classe. La densité du noir de fumée est la plus forte que j'aie obtenue jusqu'à présent pour

les charbons : elle est de 2300; celle du charbon de bois le plus fortement calciné est de 2002 : or, en se rappelant que celle du diamant est de 3500, on voit quelle énorme différence existe entre tous ces charbons et cette substance. Cette remarque semble indiquer combien le feu le plus violent, même celui qui détermine la fusion du platine, est incapable de produire un charbon ou une substance qui se rapproche du diamant. Il est bien probable que la chaleur sera toujours impuissante et qu'on ne peut espérer à reproduire le diamant qu'à l'aide d'un dissolvant pouvant déterminer une cristallisation lente et régulière.

Combustion comparative dans l'air, des charbons du même bois préparés à des températures croissantes.

Combustion des charbons. — J'appelle combustion la propriété qu'ont les charbons de bois, étant allumés, de conserver leur ignition. Je l'ai déterminée de la manière suivante : Les charbons d'un même bois préparés à des températures croissantes, qui sont des cylindres de $0^m,005$ de diamètre, ont été par une extrémité plongés successivement dans la flamme d'une lampe à alcool; ainsi allumés, ils ont été retirés de la flamme et abandonnés à eux-mêmes dans l'air tranquille, et l'on a observé alors les phénomènes suivants :

Les charbons préparés aux températures comprises entre 150 et 250 degrés brûlent avec une flamme longue, jaune, et laissant constamment dégager une abondante fumée. L'ignition persiste et dure environ 15 minutes, puis elle s'éteint en laissant un flocon de cendre blanche. Le cylindre de charbon a été consumé dans une longueur de 1 centimètre.

Les charbons préparés aux températures comprises entre 250 et 432 degrés brûlent avec une flamme plus claire, moins fuligineuse, moins persistante; mais l'ignition se conserve plus longtemps, surtout dans ceux faits entre 250

et 350 degrés. Les charbons préparés à 432 degrés brûlent moins bien que les précédents, et l'ignition se conserve moins longtemps.

Les charbons préparés aux hautes températures comprises entre 1000 et 1500 degrés rougissent dans la flamme de l'alcool, à la manière d'un cylindre en métal, d'un clou, sans produire aucune flamme, et s'éteignent immédiatement au sortir de la flamme, sans laisser trace de combustion ni de cendres. Les doigts ne peuvent tenir le cylindre de charbon, qui, comme on le sait déjà, conduit fort bien la chaleur.

Tous les charbons précédents, réduits en poudre, présentent les mêmes phénomènes de combustion, mais avec beaucoup plus d'intensité. Ainsi l'ignition s'y propage facilement et s'y maintient, à cause de l'air interposé. Mais dans l'air, très-calme, elle finit par s'éteindre, après avoir consumé une partie de la masse, sans doute en raison de l'acide carbonique qui se produit, tandis que le plus léger courant d'air la conserve et lui permet d'incinérer toute la masse. Cet effet n'a lieu que dans les charbons préparés aux températures comprises entre 150 et 432 degrés, car il m'a été impossible d'allumer seulement les charbons préparés aux hautes températures comprises entre 1000 et 1500 degrés. La facile combustion du charbon pulvérisé rend très-dangereux l'amas de charbon en poudre dans les poudreries, sans compter son aptitude reconnue à s'enflammer spontanément. En résumé, les charbons d'un même bois, préparés à des températures croissantes, présentent une combustion fort différente. Les charbons préparés aux températures comprises entre 150 et 400 degrés, étant allumés, continuent à brûler, quoique inégalement, dans l'air tranquille, mais finissent par s'éteindre; ces mêmes charbons pulvérisés brûlent beaucoup plus facilement, et se consument totalement dans l'air un peu agité. Les charbons préparés aux températures comprises entre 1000 et 1500 degrés ne peu-

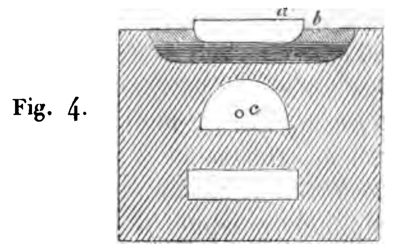
vent pas même être allumés, et par conséquent ne brûlent pas dans l'air.

Inflammabilité des charbons d'un même bois préparés à des températures croissantes.

Inflammabilité des charbons. — J'appelle inflammabilité la propriété qu'ont les charbons de bois de s'enflammer spontanément dans l'air, lorsqu'ils sont soumis à une température convenable.

J'ai commencé par déterminer comparativement, et sans la mesurer, l'inflammabilité des charbons d'un même bois préparés à des températures croissantes. A cet effet, des rondelles de charbon de $0^m,01$ de diamètre et $0^m,001$ d'épaisseur ont été posées bien à plat et rangées symétriquement sur un vase mince et plat *a* en tôle de fer, reposant sur un bain d'étain *b*, dont un foyer inférieur *c* permettait d'élever graduellement la température, *fig.* 4.

Fig. 4.



L'étain étant fondu, on élève lentement la chaleur de ce bain. On voit d'abord quelques charbons, faits aux basses températures, fumer, puis l'ignition se manifester successivement sur chaque rondelle par un point lumineux, naissant sur un point de la circonférence de la section supérieure, qui envahit promptement toute la surface et réduit le tout en cendres. La première colonne du tableau T suivant, indique l'ordre dans lequel a eu lieu l'ignition de

chaque rondelle, et j'ai placé en regard, dans la seconde colonne, la température à laquelle avait été antérieurement préparé le charbon.

On remarque que les ignitions se suivent rapidement et d'une manière quelquefois assez difficile à discerner, dans les charbons faits aux températures comprises entre 160 et 350 degrés; on a dû attendre fort longtemps, au contraire, celle des charbons faits aux températures élevées : il a fallu chauffer le bain au rouge sombre pour déterminer leur combustion, et le charbon fait à la fusion du platine n'a pu être allumé, malgré toute l'activité qu'il a été possible de donner au feu.

Tableau X. — *Ordre d'ignition des charbons d'un même bois préalablement préparés à des températures croissantes.*

ORDRE de l'ignition des charbons.	TEMPÉRATURE de la carbonisation des charbons.	ORDRE de l'ignition des charbons.	TEMPÉRATURE de la carbonisation des charbons.
1	260°	13	350°
2	270	14	220
3	280	15	210
4	290	16	190
5	250	17	170
6	230	18	200
7	300	19	180
8	240	20	160
9	310	21	432
10	320	22	1023
11	330	23	1300
12	340	24	1500

Ce tableau n'offre en apparence aucun enseignement; mais si on le divise en deux séries A et B, dont la dernière comprendra les charbons qui sont soulignés à dessein, et tout en conservant l'ordre d'ignition, les phénomènes se présenteront dans un ordre facile à comprendre.

SÉRIE A.		SÉRIE B.	
ORDRE de l'ignition des charbons.	TEMPÉRATURE de la carbonisation des charbons.	ORDRE de l'ignition des charbons.	TEMPÉRATURE de la carbonisation des charbons.
1	260°	"	"
2	270	"	"
3	280	5	250
4	290	6	230
7	300	8	240
9	310	14	220
10	320	15	210
11	330	16	190
12	340	17	170
13	350	18	200
21	432	19	180
22	1023	20	160
23	1300	"	"
24	1500	"	"

La série A comprend les charbons qui, dans leur état constitutif et sans rien perdre de leurs principes, ont pu successivement s'enflammer sous la seule influence d'une température croissante : ils étaient, pour ainsi dire, *complets* pour accomplir le phénomène de l'ignition.

La série B, au contraire, contient les charbons incomplets, c'est-à-dire qui ont dû perdre une partie de leurs principes constitutifs, visibles sous forme de fumée, et qui ont dû passer à un degré supérieur de carbonisation pour prendre feu. C'est ce qu'on remarque pour le charbon à 250 degrés par exemple : il a fumé d'abord en se carbonisant davantage, et il n'a pris feu que lorsqu'il a eu atteint la carbonisation correspondante à 260 degrés. Les phénomènes sont plus évidents encore pour les charbons suivants, faits aux températures convergeant vers 160 degrés; on les voit d'abord fumer abondamment, et, je le répète, ils n'ont pris feu que lorsqu'ils ont atteint le degré de carbonisation

correspondant à 260 degrés, qui est celui le plus convenable à l'inflammation. Parmi ces charbons, celui fait à 160 degrés s'est enflammé le dernier, parce que son état est le plus éloigné de celui correspondant à la température de 260 degrés.

La série A démontre : 1° que le charbon fait à la température de 260 degrés est le plus inflammable de tous les charbons; 2° que l'inflammabilité des charbons décroît au fur et à mesure qu'augmente la température à laquelle ces charbons ont été préparés.

Mesure de l'inflammabilité des charbons d'un même bois préparés à des températures croissantes.

Comparer des phénomènes entre eux avec les yeux seulement, de manière à ne constater que des différences, est chose insuffisante; il faut s'efforcer de comparer à l'aide d'instruments de précision, qui seuls peuvent déterminer les conditions nécessaires et suffisantes à l'accomplissement des faits qui se produisent. Plus j'étudie et plus j'apprécie cette vérité, que *peser* et *mesurer* est la loi de tout progrès dans les sciences aussi bien que dans l'industrie. Je me suis efforcé de déterminer la température à laquelle a lieu l'inflammation des charbons.

A cet effet, j'ai fait fondre dans un creuset en porcelaine environ 60 grammes de salpêtre, à l'aide d'une lampe Carcel à huile, qui permet de régler et de conduire facilement la température. Un thermomètre à mercure, divisé sur verre, plonge dans le salpêtre et indique 340 degrés lorsque ce sel est presque entièrement fondu. A ce degré, j'ai projeté sur la partie liquide du salpêtre, recouvert d'une vitre pour empêcher le refroidissement de la surface par rayonnement, quelques parcelles du charbon le plus inflammable, celui préparé à 260 degrés : on voit la parcelle s'agiter, glisser, rouler, courir d'un bord à l'autre du vase, mais sans s'enflammer. Le salpêtre ne la mouille pas, même lorsqu'on

l'immerge ; cependant l'inflammation est bien proche, car, en élevant la température de 1 degré à peine au delà de 340 degrés, le charbon fait à 260 degrés a pris feu. Je dois même dire qu'une seule fois, un fragment de ce charbon déposé sur un morceau de salpêtre solide qui nageait et fondait sur le salpêtre liquide, a brûlé ; de sorte qu'on peut admettre que le charbon fait à 260 degrés prend feu à 340 degrés, mais ce charbon seul bien entendu, car les autres charbons courent sur la surface liquide sans y brûler. J'ai chauffé le bain jusqu'à 360 degrés, et les charbons faits aux températures de 260 à 280 degrés ont pris feu. J'ai chauffé de nouveau le bain jusqu'à 370 degrés, et les charbons faits aux températures comprises entre 280 et 350 degrés se sont enflammés. J'ai chauffé un peu au delà de 370 degrés, et le charbon fait à 432 degrés a pris feu ; à ce degré, les autres charbons faits aux températures élevées refusent de brûler. Il m'est impossible d'augmenter la chaleur du bain, qui commence d'ailleurs à se décomposer, parce que le mercure bout dans le thermomètre. La manière dont le charbon s'enflamme sur le salpêtre liquide est digne d'attention. Un grain anguleux de charbon projeté sur le bain s'y attache ordinairement par un angle, et se dresse tout entier et comme debout sur la surface, à laquelle il n'adhère que par un point dans cette position. La chaleur du bain passe dans le charbon par conductibilité ; on voit toujours prendre le feu à l'extrémité aiguë, immergée dans l'air, sous l'apparence d'un point rouge, qui s'étend peu à peu en descendant vers la base. C'est une combustion lente et tranquille qui constate l'inflammation ; mais, à peine l'ignition a-t-elle gagné la partie du charbon en contact avec le salpêtre, que celui-ci est décomposé et produit une déflagration vive et instantanée, entièrement différente du phénomène précédent, et que nous étudierons ultérieurement. J'ai remplacé le bain de salpêtre par un bain d'étain, et j'ai constaté de nouveau tous les phénomènes précédents

jusqu'à la température de 370 degrés ; à ce point j'ai enlevé le thermomètre, et j'ai chauffé le bain avec du charbon de bois jusqu'au rouge : à cette chaleur seule on voit prendre feu les charbons faits aux températures de 1000 à 1500 degrés ; mais le charbon fait à la température du platine refuse encore l'ignition, sans doute parce que la chaleur n'est pas assez élevée. Enfin, je remplace l'étain par du cuivre, et ce n'est que sur un bain de ce dernier métal fondu qu'a pris feu le charbon fait à la température de la fusion du platine. Le tableau suivant résume ces diverses expériences, faites sur des charbons en morceaux ou en poudre.

TABLEAU Y. — *Température à laquelle brûlent les charbons d'un même bois préalablement préparés à des températures croissantes.*

TEMPÉRATURE de la carbonisation des charbons.	TEMPÉRATURE à laquelle les charbons ont pris feu.	TEMPÉRATURE de la carbonisation des charbons.	TEMPÉRATURE à laquelle les charbons ont pris feu.
260°	340°	1023°	
270	340 à 360°	1250	600 à 800°
280		1300	
290		1500	
300			
310			
320			
330	360 à 370°		
340			
350			
432		Charbon fait à la fusion du plat.	1250°

Ces recherches présentent un intérêt particulier pour les poudreries. Les divers charbons roux compris entre 260 et 350 degrés, employés ordinairement pour les poudres de chasse, sont plus inflammables que les charbons noirs faits à 432 degrés, réservés pour les poudres de mine et de guerre. En considérant qu'il suffit d'une chaleur de 340 degrés pour enflammer les charbons, on comprend les divers accidents

d'inflammation spontanée survenus dans les poudreries, soit dans les tonnes de trituration avec des gobilles en cuivre soit dans les récipients renfermant cette matière pulvérisée. Dans le premier cas, le choc des gobilles en métal, joint à l'absorption de l'air, peut fort bien développer la température nécessaire à l'inflammation; dans le second cas, le charbon pulvérisé, qui condense l'air dans ses pores et réduit ainsi à l'état solide les gaz ou partie des gaz atmosphériques avec dégagement de chaleur, peut également, sous cette influence, s'échauffer au point de s'enflammer : il est probable même que cette absorption de l'air ne se fait pas sans combinaison de son oxygène avec les principes hydrogénés carbonés de charbon; c'est une combustion lente, qui, comme toute réaction chimique, peut facilement élever la température du charbon jusqu'à 340 degrés, et c'est là un phénomène fort curieux, que je me promets d'étudier avec soin plus tard.

Inflammabilité des charbons de bois différents préparés à la température de 300 *degrés.*

J'ai cherché à déterminer l'inflammabilité de tous les charbons de bois différents préparés à la température de 300 degrés, et que j'ai précédemment analysés. J'ai observé l'ignition successive sur un bassin de tôle placé sur un bain d'étain, comme je l'ai déjà indiqué. Or, j'ai reconnu que tous ces charbons s'enflammaient à des températures comprises entre 360 et 380 degrés; aucune déflagration n'a eu lieu avant 360 degrés. Les charbons de bois légers ont généralement brûlé un peu avant ceux de bois durs. Néanmoins, je signale ici une exception fort remarquable pour l'un de ces charbons, celui de l'agaric de saule : une seule fois il a pris feu à 300 degrés, et toujours il s'enflamme à 320 degrés. C'est de tous les charbons le plus inflammable : remarquons, de plus, qu'il a été fait à 300 degrés, et que, s'il eût été préparé à 260 degrés, température qui fournit

le charbon de bourdaine le plus inflammable, il eût acquis un degré d'inflammation plus grand, et il se fût probablement enflammé au-dessous de 300 degrés. A quoi attribuer cette singulière exception ? Nous savons bien maintenant que le degré de carbonisation est la cause prédominante du degré d'inflammabilité, mais il se pourrait que l'état moléculaire organique eût aussi de l'influence.

Je vais résumer tous les faits relatifs à l'inflammabilité des charbons.

1°. Le plus inflammable de tous les charbons de bois prend feu spontanément dans l'air à 300 degrés : c'est celui d'agaric de saule.

2°. Les charbons de tous les bois préparés à la température constante de 300 degrés prennent feu spontanément dans l'air à des températures comprises entre 360 et 380 degrés, selon la nature du bois qui les a produits. Les charbons provenant des bois légers et poreux brûlent plus facilement que ceux provenant de bois plus durs et plus serrés.

3°. Les charbons d'un même bois, préparés à des températures croissantes, prennent feu spontanément dans l'air à des températures fort inégales. Les charbons préparés entre 260 et 280 degrés brûlent entre 340 et 360 degrés; ceux préparés entre 290 et 350 degrés brûlent entre 360 et 370 degrés; ceux préparés à 432 degrés brûlent environ à 400 degrés; ceux préparés entre 1000 et 1500 degrés brûlent entre 600 et 800 degrés; enfin celui préparé à la chaleur qui détermine la fusion du platine ne s'enflamme qu'à 1250 degrés environ.

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui se passent dans la déflagration de la poudre, j'ai cherché à déterminer les températures auxquelles les éléments de cette matière, le charbon, le soufre et le salpêtre, se combinent, soit avec l'oxygène de l'air, soit entre eux.

Température à laquelle les charbons de bois décomposent le salpêtre.

La détermination de la température à laquelle le charbon de bois décompose le salpêtre va d'abord nous occuper. Nous savons que le plus inflammable des charbons de bois de bourdaine prend feu dans l'air à la température de 340 degrés; or, tandis qu'il se combine réellement à cette température avec l'oxygène atmosphérique, qui est libre et simplement mélangé à l'azote, se combinera-t-il, à cette chaleur, avec l'oxygène engagé daus une combinaison, celle du salpêtre par exemple ?

Dans un petit creuset en porcelaine chauffé par une lampe, j'ai fait fondre du salpêtre dont j'ai maintenu la température à 360 degrés. J'ai fixé un petit fragment du charbon le plus inflammable à l'extrémité soit d'un fil de platine, soit d'un fil de verre, et je l'ai plongé dans le bain de salpêtre : de nombreuses bulles de gaz se sont aussitôt dégagées du charbon, qui passe à un degré de carbonisation plus avancé et correspondant à 360 degrés; mais ce dégagement a cessé bientôt, et le charbon ne s'est pas combiné : cependant un fragment du même charbon, déposé sur la surface du bain, a pris feu aussitôt. Il ne faut pas confondre cette déflagration à la surface avec celle que nous cherchons; car le charbon qui s'enflamme ainsi dans l'air, en se combinant avec l'oxygène atmosphérique, a acquis, par cette réaction, une chaleur considérable qui le rougit et lui donne une très-haute température, à l'aide de laquelle il décompose rapidement le salpêtre. Ainsi la déflagration à la surface du bain de salpêtre est loin d'être l'indication de la température minimum à laquelle peut s'effectuer la combinaison du salpêtre avec le charbon.

En effet, après avoir constaté que le charbon immergé dans le salpêtre fondu à 360 degrés ne se combine pas, j'élève peu à peu la température du bain jusqu'à 380 de-

grés, et la combinaison n'a pas lieu; je chauffe un peu au delà, et tout à coup le charbon immergé dans le salpêtre se combine avec lui, en produisant dans la masse liquide et transparente une déflagration rapide et très-lumineuse, avec dégagement abondant de produits gazeux qui traversent et bouleversent la masse liquide. A ce moment, j'observe que des parcelles de zinc et de plomb projetées depuis longtemps dans le bain sont complétement fondues, ce qui indique une température supérieure à 360 degrés, mais qu'un fragment d'antimoine, également immergé, n'a pas fondu; ce qui indique que la température n'a pas atteint 432 degrés, correspondant à la fusion de ce dernier métal. Nous admettrons donc, sans trop nous écarter de la vérité, que le charbon le plus inflammable décompose le salpêtre à la température de 400 degrés.

Tous les charbons préparés aux températures comprises entre 150 et 432 degrés, décomposent également le salpêtre à 400 degrés; mais ceux préparés aux températures supérieures, compris entre 1000 et 1500 degrés, ne le décomposent pas à cette température et ne brûlent même pas à sa surface.

Température à laquelle le soufre décompose le salpêtre.

Le soufre projeté sur du salpêtre fondu à 360 degrés, dans un creuset en porcelaine, surnage, fond, s'enflamme en se combinant avec l'oxygène de l'air, mais sans se combiner avec le salpêtre, et disparaît en gaz sulfureux. Si l'on élève la température du bain jusqu'à 400 degrés environ, jusqu'à la décomposition du sel, le soufre projeté sur la surface se conduit de la même manière, sans produire de combinaison. Cette expérience ne me semblait pas assez concluante, parce que, dans ce cas, le soufre en vapeur et le salpêtre pouvaient ne pas être en contact parfait. Il fallait immerger le soufre; on ne pouvait opérer avec un fil

de platine ou de verre, comme on l'a fait pour le charbon, parce que le soufre fond aussitôt et s'échappe du fil, en gagnant aussitôt la surface, où il brûle comme nous le savons.

J'ai construit un petit creuset en platine *a* de la grosseur d'un pois, je l'ai rempli de soufre fondu, environ $0^{gr},1$, et je l'ai fixé, renversé à l'extrémité d'un fil de platine *b*; cela fait, je l'ai plongé dans le bain du salpêtre fondu *c*, comme l'indique la *fig.* 5. Le bain avait une température de

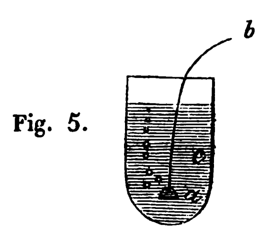


Fig. 5.

340 degrés. Or le soufre s'est réduit en vapeurs, qui ont traversé le liquide, en bulles incolores et transparentes à la manière d'un gaz, et sont venues brûler à la surface, avec un léger bruit et une lumière bleue magnifique. Cette opération, faite dans l'obscurité, montre le curieux spectacle d'un gaz qui vient brûler à la surface d'un liquide, bulle à bulle, avec une lumière bleue d'un très-bel effet. Ici encore il n'y a pas eu combinaison avec le salpêtre; on a élevé la température du bain jusqu'à 400 degrés environ, et la décomposition du salpêtre n'a pas eu lieu; il ne s'est fait aucune déflagration : les bulles gazeuses de soufre ont continué à traverser le bain d'une manière inoffensive; seulement l'inflammation à la surface était plus brillante, et le bain semblait tout couvert d'une atmosphère bleue lumineuse. Enfin, on a chauffé environ à 432 degrés, jusqu'à la fusion d'une parcelle d'antimoine projetée dans le bain, et tout à coup le soufre s'est combiné avec le salpêtre, en produisant une très-vive lumière blanche et en bouleversant la masse liquide par le dégagement de gaz abondants.

Température à laquelle le soufre se combine avec l'oxygène de l'air.

Il nous reste à déterminer la température à laquelle le soufre brûle dans l'air en se combinant avec l'oxygène atmosphérique. Les Traités de chimie disent que cette combustion a lieu à 150 degrés ; or, il m'a été impossible de la reproduire. Le soufre, soit en morceau, soit en poudre, projeté sur la surface d'un bain d'étain fondu à 150 degrés, ou bien sur une pellicule de verre surnageant ce bain, pour éviter le contact du métal, a fondu, en émettant de légères vapeurs, mais ne s'est jamais enflammé ; c'est à 250 degrés seulement, et pas en deçà, que le soufre a pris feu, en brûlant avec la flamme bleue ordinaire. J'ai maintes fois répété ces essais, et je n'ai jamais pu obtenir l'inflammation du soufre avant 250 degrés.

Le charbon le plus inflammable, projeté sur une surface chauffée à 250 degrés, ne brûle pas, puisque nous savons que son inflammation exige 340 degrés ; mais si l'on dépose sur ce charbon, ainsi placé, quelques grains de soufre, celui-ci brûle, et, en se combinant avec l'oxygène de l'air, développe assez de chaleur pour faire rougir le charbon qui brûle dans l'air et se consume. Les charbons préparés aux températures croissantes de 160 à 432 degrés, placés ainsi à 250 degrés, en contact avec le soufre, brûlent également ; mais ceux voisins de 432 degrés s'enflamment beaucoup moins rapidement.

Cette combustion du charbon dans l'air par l'intermédiaire du soufre ne se produit plus pour les charbons moins combustibles préparés aux températures comprises entre 1000 et 1500 degrés ; ces derniers ne rougissent point dans la flamme du soufre allumé qui les laisse intacts.

De ce qui précède, on peut conclure les résultats suivants :

1°. Les charbons de bois, préparés aux températures

comprises entre 150 et 432 degrés, décomposent le salpêtre à la température de 400 degrés;

2°. Les charbons de bois, préparés aux températures comprises entre 1000 et 1500 degrés, ne décomposent le salpêtre qu'à une chaleur supérieure à 400 degrés, sans doute voisine du rouge;

3°. Le soufre décompose le salpêtre à une température un peu supérieure à 432 degrés;

4°. Le soufre s'enflamme spontanément dans l'air à la température de 250 degrés;

5°. Les charbons de bois faits aux températures comprises entre 150 et 400 degrés, mélangés de soufre, brûlent avec lui dans l'air à la température de 250 degrés;

6°. Les charbons de bois faits aux températures comprises entre 1000 et 1500 degrés, mélangés de soufre, ne brûlent pas dans l'air à la température de 250 degrés; le soufre s'enflamme seul.

Analyse de la combustion de la poudre.

La détermination thermométrique de l'inflammabilité des divers élements de la poudre nous permet d'expliquer les phénomènes successifs de sa combustion. Si l'on chauffe lentement et graduellement de la poudre, on voit à 250 degrés le soufre prendre feu et brûler avec flamme; cette inflammation fait rougir le charbon qui se combine aussitôt avec le salpêtre. Au sein de cette déflagration, dont la température est fort élevée, le soufre, non encore brûlé, décompose le salpêtre et ajoute à l'effet de la combustion générale. Cette succession de phénomènes n'est que la traduction des faits précédemment constatés.

Combustibilité de la poudre.

D'après ce qui précède, la poudre devrait s'enflammer à 250 degrés, le soufre servant, pour ainsi dire, à l'allumer; c'est, en effet, ce que j'ai constaté sur de la poudre faite

avec le charbon le plus inflammable. La poudre sans soufre, composée de salpêtre et de charbon, est beaucoup moins combustible, et ne s'enflamme qu'à 340 degrés, température à laquelle le charbon prend feu dans l'air.

J'ai cherché à déterminer directement la température nécessaire à la déflagration de diverses poudres provenant de la fabrication courante dans les poudreries. A cet effet, la poudre a été projetée sur la surface d'un bain d'étain, dans lequel plongeait la boule d'un thermomètre, et contenue dans un petit creuset en porcelaine chauffé par une lampe Carcel à huile, qui permettait de régler très-facilement la température; une lame de verre recouvrait complétement le creuset, à l'exception d'une très-petite ouverture par laquelle on introduisait la poudre; la transparence du verre laissait voir la déflagration.

J'ai constaté les résultats suivants :

Tableau Z. — *Combustibilité des poudres.*

NUMÉROS.	ESPÈCE DE LA POUDRE.	TEMPÉRATURE qui produit la déflagration.	
		Poudre en grains anguleux.	Poudre pulvérisée.
1	Mine	270°	265°
2	Guerre	276	266
3	Chasse fine	280	268
4	Chasse extrafine	320	270

Le n° 3 a été fait avec du charbon noir, provenant des chaudières, et sous les pilons, à Toulouse; il est à gros grains.

Le n° 4 a été fait avec du charbon roux, provenant des cylindres de distillation, et sous les meules pesantes à Esquerdes; ses grains sont très-petits.

On ne voit pas sans étonnement que le n° 4, fait avec du charbon très-roux et très-inflammable, est moins combustible que le n° 1, fait avec du charbon noir moins combus-

tible. Cette différence dans la combustibilité ne pourrait-elle pas être attribuée en partie à la quantité très-différente de soufre qui existe dans le dosage de ces poudres? En effet, les nos 1, 2, 3, 4 contiennent 20, 12,5, 10, 9 p. 100 de soufre, et la poudre la plus combustible est celle qui renferme le plus de soufre, qui est, de tous les éléments constitutifs, le plus combustible. La grosseur du grain a sans doute aussi de l'influence.

Il résulte du tableau précédent :

1°. La combustibilité des poudres en grains varie avec leur dosage; l'inflammation a lieu entre 270 et 320 degrés.

2°. La combustibilité des poudres en poussière ne varie pas avec le dosage; elle paraît constante et se produit entre 265 et 270 degrés.

3°. La combustibilité des poudres varie avec leur état granuleux ou pulvérulent. Les poudres en grain sont moins combustibles que celles en poussière.

Expériences sur les dosages des poudres.

Dans mon Mémoire du 15 mai 1848 sur la carbonisation du bois par la vapeur d'eau surchauffée, je disais :

« En considérant la nature variée des charbons qu'on
» peut obtenir par l'action d'une chaleur variable, on re-
» marque combien est incertain le dosage réel des poudres.
» On prescrit, par exemple, que la poudre de chasse fine
» ou ordinaire soit composée de 78 de salpêtre, 10 de sou-
» fre et 12 de charbon; mais quel charbon? Ce mot est trop
» vague, et comprend des substances bien différentes. »

En effet, sera-ce du charbon noir contenant 84 p. 100 de carbone, comme on l'emploie dans les poudreries du Pont-de-Buis, de Saint-Ponce et de Saint-Médard? Sera-ce du charbon roux contenant 68 pour 100 de carbone, comme on l'emploie dans les poudreries du Bouchet, d'Esquerdes, d'Angoulême? En un mot, les poudres de chasse sont faites en France avec des charbons contenant des quantités de carbone variables entre 84 et 68 pour 100. Autrement dit, le

dosage réel, malgré la prescription du règlement, peut présenter jusqu'à 16 pour 100 de différence dans le carbone. Comment s'étonner alors que ces poudres ne présentent pas des résultats constants et semblables dans leurs effets balistiques, puisqu'elles n'ont pas réellement la même composition? La variation, méconnue ou négligée jusqu'à présent, des charbons dans leur titre en carbone explique suffisamment, selon moi, non-seulement les variations des portées des poudres, mais encore celles des dosages adoptés par les différents peuples, et dont je joins le tableau :

Tableau W. — *Dosage des poudres en usage chez différents peuples.*

PAYS.	POUDRE A CANON.			POUDRE A MOUSQUET.			POUDRE DE CHASSE.		
	Salpêtre	Souf.	Charbon.	Salpêtre	Souf.	Charb.	Salpêtre	Souf.	Charbon.
Angleterre	75,0	10,0	15,0	76,5	9,00	14,5	79,7	7,8	12,5
	75,0	8,0	17,0	78,0	9,25	12,75	78,0	8,5	13,5
	76,0	9,5	14,5	78,0	8,5	13,5	78,0	8,0	14,0
Autriche	70,0	16,0	17,0	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	76,0	11,0	13,0	75,5	11,3	13,2	80,0	12,0	14,0
Bade et Berne	76,0	10,0	14,0	76,0	10,0	14,0	76,0	10,0	14,0
Chine	61,5	15,5	23,0	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	75,7	9,9	14,4	〃	〃	〃	〃	〃	〃
Espagne	76,5	10,8	12,7	〃	〃	〃	〃	〃	〃
France	75,0	12,5	12,5	75,0	12,5	12,5	78,0	10,0	12,0
Haarbourg	72,0	14,0	14,0	〃	〃	〃	〃	〃	〃
Hanovre	71,2	10,8	18,0	〃	〃	〃	〃	〃	〃
Hesse (grand-duché)	74,4	10,6	15,0	73,7	10,7	15,6	〃	〃	〃
Hesse-Électorale	73,4	13,3	13,3	〃	〃	〃	〃	〃	〃
Hollande	70,0	14,0	16,0	〃	〃	〃	〃	〃	〃
Italie (Milan)	76,0	12,0	12,0	〃	〃	〃	〃	〃	〃
Pologne	80,0	8,0	12,0	〃	〃	〃	〃	〃	〃
Portugal	75,7	10,7	13,6	〃	〃	〃	〃	〃	〃
Prusse	75,0	11,5	13,5	〃	〃	〃	〃	〃	〃
Russie	71,0	11,5	17,5	80,0	8,7	11,3	80,0	8,0	12,0
	75,0	10,0	15,0						
Saxe	75,5	8,2	16,3	76,5	10,5	13,0	〃	〃	〃
Suède	75,0	9,0	16,0	〃	〃	〃	〃	〃	〃
Wurtemberg	75,0	12,0	13,0	74,5	10,7	14,8	〃	〃	〃

Ces éléments n'ont pas été adoptés par le caprice, mais comme la conséquence d'expériences consciencieusement faites; chacun a opéré à son insu avec des charbons différents, et a déterminé la proportion la plus convenable des éléments de la poudre avec le charbon dont il disposait. Si l'on recommençait tous ces essais avec des charbons de titre connu en carbone, il est très-probable que toutes ces variations disparaîtraient, pour laisser place à un seul et unique dosage, espèce de combinaison définie, donnant les meilleurs résultats balistiques, et variable seulement, s'il le fallait, avec la nature de l'arme. La direction des poudres fait connaître, chaque année, les portées balistiques des poudres fabriquées par les diverses poudreries, et signale toujours des différences notables, quoique les instruments de fabrication soient les mêmes; on remarque aussi, dans le même établissement, des variations dans le tir de la même poudre; c'est parce que les procédés de carbonisation varient d'un établissement à un autre, et que, dans la même poudrerie, le procédé en usage, soumis à la routine aveugle de l'ouvrier, ne donne pas des charbons constants et homogènes.

J'ai signalé la véritable étude qu'il restait à faire, celle de la recherche des dosages capables de donner l'effet balistique maximum avec des charbons de titre connu. Pour prouver combien cette voie nouvelle est large et sûre, j'ai procédé aux expériences suivantes : J'ai fait préparer, sous les meules pesantes d'Esquerdes, des lots de 20 kilogrammes de poudres de chasse superfines, chacune à des dosages variables, et j'ai obtenu les résultats suivants :

Tableau W'. — *Épreuve des poudres de chasse fabriquées avec des dosages variables.*

NUMÉROS des lots.	DOSAGE OU MATIÈRES COMPOSANTES pour 100.			TITRE du charbon en carbone pour 100.	VITESSE de la balle au pendule balistique.
	Salpêtre.	Soufre.	Charbon.		
1	78	10	12	68	357m
2	72	9	19	68	350
3	72	10	18	68	355
4	71	10	19	68	361
5	71	11	18	68	363
6	71	9	20	68	370
7	71	11	18	85	337

Le n° 1 est le dosage réglementaire.

La vitesse de la balle doit être, d'après le règlement, de 350 mètres, pour que la poudre soit reçue et livrée à la consommation. On ne voit pas sans étonnement que le n° 6, dans lequel on a remplacé 7 parties de salpêtre par l'addition de 8 parties de charbon, et la soustraction de 1 partie de soufre, donne une poudre supérieure à la poudre réglementaire. Le n° 5 donne également une très-bonne poudre; mais si l'on remplace, dans ce dernier dosage, le charbon au titre de 68 par du charbon au titre de 85, la même poudre n'est plus acceptable. C'est un exemple frappant de l'influence considérable du titre du charbon, et de la raison de tous les dosages essayés jusqu'à ce jour. Ainsi, le dosage n° 5, excellent pour la poudrerie d'Esquerdes, eût-il été, avec raison, reconnu insuffisant pour la poudrerie de Saint-Médard par exemple, parce que, dans le premier établissement, on emploie du charbon au titre de 68 p. 100, et que, dans l'autre, on se sert de charbon au titre de 85 pour 100.

Ces dosages, je me hâte de le dire, ne sont pas proposés

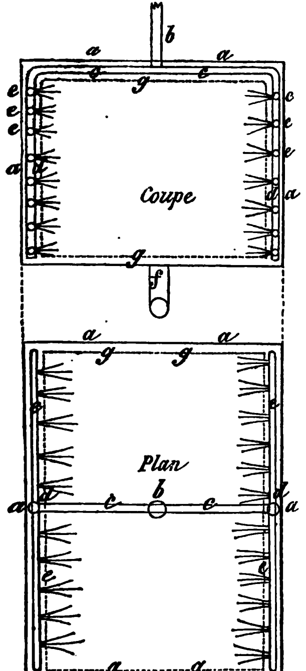
comme convenables; ils n'ont été essayés et consignés que pour prouver la possibilité et l'opportunité de modifier les dosages, en consultant le titre du charbon. Le mélange du soufre et du salpêtre donne, par la déflagration, des produits constants, identiques. Pourquoi le mélange du soufre, du charbon et du salpêtre ne jouirait-il pas de propriétés semblables? Je sais bien qu'on m'objectera que les nouvelles poudres peuvent être brisantes, peuvent être hydrométriques, peuvent ne pas être assez résistantes, etc. Mais ce sont là des difficultés à vaincre, plutôt que des empêchements sérieux.

Il conviendrait d'abord de rechercher quel est le dosage capable de donner le plus grand effet balistique, puis de corriger le dosage, si la pratique l'exige, soit par une modification dans les nombres, soit par des conditions de fabrication. Il faut d'abord faire de la poudre théorique, pour ainsi dire, sans préoccupation de ses emplois, et consulter ensuite, pour la modifier, s'il y a lieu, les conditions imposées par son usage. Cette marche semble simple et rationnelle, et doit conduire à un véritable progrès dans la fabrication des poudres.

Il me resterait, pour compléter ce travail, à étudier quelques autres propriétés physiques des charbons, qui varient très-probablement avec la température de leur carbonisation : 1° la propriété décolorante, qui intéresse d'importantes industries; 2° la propriété de décomposer les solutions salines; 3° la propriété d'absorber les gaz, qui détermine probablement l'action antiputride et désinfectante; 4° enfin, la connaissance exacte et précise des causes physiques ou chimiques qui produisent l'inflammation spontanée des charbons qu'on a maintes fois observée dans les poudreries. J'entreprendrai ultérieurement ces recherches, si M. le Ministre de la Guerre les juge utiles et opportunes. Je terminerai ce long Mémoire par le résumé général des résultats les plus importants.

La Direction des poudres et salpêtres, convaincue, par les résultats d'une pratique de plusieurs années, des avantages de la carbonisation du bois par la vapeur d'eau surchauffée, vient d'ordonner l'installation de ces appareils dans plusieurs poudreries importantes ; c'est donc le moment de rappeler en quelques mots les conditions d'établissement que m'a enseignées une longue expérience, et qui sont les suivantes : 1° Disséminer la vapeur surchauffée à son entrée dans le récipient du bois, de manière qu'elle frappe la masse de bois en tous ses points à la fois par des jets également chargés de chaleur, car celle-ci se refroidit très-vite, et, pour régulariser son action, il faut la disséminer, et ne pas se contenter de faire entrer la vapeur par une extrémité du récipient et la faire sortir par l'extrémité opposée ; 2° isoler le bois et la vapeur, en préservant l'un et l'autre du contact des enveloppes métalliques qui, par leur conductibilité, déterminent un refroidissement relatif ; 3° aider l'action de la vapeur surchargée par le chauffage direct et convenable du récipient.

Fig. 6.



L'appareil suivant, auquel je donne le nom de *tubulaire*, réalise ces conditions, *fig.* 6 :

a récipient en fonte, logé dans la maçonnerie, autour duquel circule la fumée des foyers.

bcde assemblage de tubes en fer conduisant la vapeur surchauffée.

e série de tubes de $0^{m},01$ de diamètre, percés de très-petits trous et parallèles à l'axe du récipient.

f tube de sortie des vapeurs.

g chariot (ponctué) en fer, à claire-voie, glissant sur rails et contenant le bois à carboniser.

La vapeur surchauffée entre par le tube supérieur *b*, se divise dans *cc*, descend dans *dd*, s'engage dans les tubes *e*, s'échappe par les petits trous dont ils sont percés du côté de l'axe, s'élance dans toutes les parties du récipient en jets nombreux et parallèles, immerge le bois en s'insinuant dans ses interstices, l'échauffe peu à peu au point d'en déterminer la distillation, pousse devant elle les produits distillés, et les entraîne avec elle au dehors par le tube *f*, en laissant un charbon dont la composition élémentaire est en rapport constant et déterminé avec la température de la vapeur.

Résumé général.

1°. Les bois carbonisés à la même température ne donnent pas la même quantité de charbon; le rendement en charbon qui, dans soixante-douze espèces de bois, a varié de 30 à 54 pour 100, diffère donc avec la nature du bois.

2°. Les charbons de tous les bois carbonisés à la même température n'ont pas la même composition élémentaire; la quantité de carbone a varié de 15 pour 100 dans l'analyse de soixante-douze espèces de charbon. La composition des charbons varie donc, non-seulement avec la température de la carbonisation, comme on l'a précédemment démontré, mais encore avec la nature du bois.

3°. Dans le même arbre, les principes constitutifs sont inégalement répartis; la feuille et le chevelu ont la même composition. Ils renferment 5 pour 100 de carbone en moins que le bois du tronc : les écorces du plus petit rameau et de la plus petite racine ont la même composition; elles contiennent environ 5 pour 100 en plus de carbone que l'écorce du tronc. Le bois proprement dit a la même composition dans le tronc, les branches et les racines. La feuille

contient 33 pour 100 d'eau en plus que le bois du tronc. Les substances minérales sont très-inégalement réparties dans l'arbre. La quantité de cendres fournie par le bois du tronc étant représentée par 1, celle de la feuille est 25, celle du chevelu 16, celle de l'écorce de la branche 11, celle de l'écorce du tronc 9, celle de l'écorce de la racine 5.

4°. Les charbons exposés à l'air humide absorbent des quantités d'eau qui varient avec la température de leur carbonisation, et qui décroissent au fur et à mesure que cette température augmente. Je rappelle que je donne le nom de *charbon* au bois soumis à une température quelconque. Les charbons préparés aux températures ainsi croissantes, 150, 250, 350, 430, 1500 degrés, ont absorbé des quantités d'eau ainsi décroissantes, 21 pour 100, 7 pour 100, 6 pour 100, 4 pour 100, 2 pour 100 environ. Les charbons en poudre absorbent environ deux fois plus d'eau que les mêmes charbons en morceaux.

5°. La conductibilité des charbons pour la chaleur croît avec la température de leur carbonisation; d'abord faible et peu variable dans les charbons faits aux températures comprises entre 150 et 300 degrés, elle croît plus rapidement dans ceux préparés à une chaleur élevée, et atteint une valeur égale aux $\frac{2}{3}$ de celle du fer.

6°. La conductibilité des charbons pour l'électricité croît avec la température de leur carbonisation. Le charbon fait à 1500 degrés conduit beaucoup mieux l'électricité que le carbure de fer retiré des cornues à gaz d'éclairage, et convient parfaitement à l'éclairage électrique.

La densité de tous les bois est la même, et plus grande que celle de l'eau; elle est égale à 1520 environ, celle de l'eau étant représentée par 1000 : le liége lui-même est plus pesant que l'eau. La densité des bois inscrite dans les livres n'est qu'apparente, et semble être plutôt l'expression de leur porosité.

7°. La densité des charbons varie avec la température de

leur carbonisation ; elle est plus grande que celle de l'eau : elle décroît de 1507 à 1402 dans les charbons préparés aux températures comprises entre 150 et 270 degrés ; elle croît de 1402 à 1500 dans ceux préparés aux températures comprises entre 270 et 350 degrés ; elle croît encore dans ceux préparés aux températures comprises entre 350 et 1500 degrés, et atteint sa valeur maximum, qui est de 2002, celle de l'eau étant représentée par 1000.

8°. Les charbons, étant allumés, conservent leur ignition pendant une durée qui varie et décroît avec la température de leur carbonisation. Celui fait à 260 degrés brûle le plus facilement et le plus longtemps ; ceux faits aux températures comprises entre 1000 et 1500 degrés se refusent à toute ignition, et ne peuvent même être allumés.

9°. Les charbons exposés à la chaleur s'enflamment spontanément à des températures variables. Le plus inflammable de tous les charbons de bois prend feu spontanément dans l'air à 300 degrés ; c'est celui d'agaric de saule. Les charbons de tous les autres bois préparés à la température constante de 300 degrés, prennent feu spontanément dans l'air entre 360 et 380 degrés, selon la nature du bois qui les a produits, les bois légers brûlant plus facilement que les bois lourds.

10°. Les charbons d'un même bois, préparés à des températures croissantes, prennent feu spontanément dans l'air à des températures fort inégales, et qui croissent avec le degré de leur carbonisation. Les charbons préparés entre 260 et 280 degrés brûlent entre 340 et 360 degrés ; ceux préparés entre 290 et 350 degrés brûlent entre 360 et 370 degrés ; ceux préparés à 432 degrés brûlent environ à 400 degrés ; ceux préparés entre 1000 et 1500 degrés brûlent entre 600 et 800 degrés ; enfin celui préparé à la chaleur de la fusion du platine ne s'enflamme qu'à 1250 degrés environ.

11°. Les charbons étant mélangés avec du soufre, prennent feu spontanément dans l'air à une température bien

inférieure à celle qui détermine leur inflammation lorsqu'ils sont seuls. Le mélange avec le soufre des charbons préparés aux températures comprises entre 150 et 400 degrés prend feu à 250 degrés, et se consume en entier; mais le mélange avec le soufre des charbons préparés aux températures comprises entre 1000 et 1500 degrés, étant chauffé à 250 degrés, ne donne lieu qu'à la combustion du soufre, en laissant les charbons intacts.

12°. Les charbons décomposent le salpêtre à une température variable avec celle de leur carbonisation. Ceux préparés aux températures comprises entre 150 et 432 degrés décomposent ce sel à la chaleur de 400 degrés; ceux préparés aux températures comprises entre 1000 et 1500 degrés ne le décomposent qu'à la chaleur rouge.

13°. Le soufre décompose le salpêtre à une température plus élevée que celle qu'exige le charbon; cette décomposition a lieu un peu au delà de 432 degrés.

14°. Le soufre s'enflamme dans l'air à la chaleur de 250 degrés.

La détermination thermométrique de l'inflammabilité des éléments de la poudre permet d'expliquer les phénomènes successifs de sa combustion : la déflagration de la poudre a lieu à 250 degrés, parce que le soufre, qui commence à brûler à cette chaleur, élève la température du charbon au degré nécessaire à la combinaison de ce dernier avec le salpêtre. Les faits suivants, relatifs à la combustibilité de la poudre, confirment cette explication.

15°. La combustibilité des poudres varie avec leur dosage et la grosseur du grain. Les poudres en grain sont moins combustibles que les poudres pulvérulentes ou poussiers. Les poudres en grain s'enflamment entre 270 et 320 degrés, tandis que le poussier de toutes les poudres brûle entre 265 et 270 degrés.

16°. La connaissance, maintenant bien déterminée, de la variation des principes constitutifs des charbons de bois

avec la température de la carbonisation, permet de modifier le dosage des poudres avec avantage. Des poudres de chasse, fabriquées comme essai avec des dosages bien différents de celui qui est adopté, mais calculés sur la composition réelle des charbons, ont donné des portées supérieures à la portée réglementaire, et prouvent l'opportunité de reviser les dosages.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur le Sélénéthyle; par M. Joy (1).

Le sélénéthyle découvert par M. Lœwig, en 1836, possède, d'après M. Joy, les propriétés d'un radical organique comparable au telluréthyle.

M. Joy le prépare en distillant une solution de séléniure de potassium avec du sulfovinate de potasse. Il obtient ainsi un liquide limpide d'un jaune pâle, plus lourd que l'eau, et possédant une odeur repoussante. Ce liquide est inflammable et répand, en brûlant, des vapeurs rouges de sélénium. Lorsqu'on le traite par l'acide azotique, il s'oxyde avec dégagement de vapeurs nitreuses; il se forme, dans cette réaction, du nitrate d'oxyde de sélénéthyle incristallisable.

La solution de ce sel est décomposée par l'acide chlorhydrique; elle devient laiteuse et laisse déposer peu à peu

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. X, p. 35.

du chlorure de sélénéthyle C^4H^5SeCl sous la forme d'un liquide oléagineux limpide et jaunâtre.

L'ammoniaque décompose le chlorure de sélénéthyle avec formation de chlorhydrate d'ammoniaque et d'oxychlorure de sélénéthyle $C^4H^5SeO + C^4H^5SeCl$. En traitant la solution évaporée par l'alcool absolu, on peut séparer cette combinaison du sel ammoniac. Par l'évaporation de la solution alcoolique, on l'obtient sous la forme de cubes incolores et brillants. L'oxychlorure de sélénéthyle est soluble dans l'eau, et cette solution se trouble par l'acide chlorhydrique qui en précipite du chlorure de sélénéthyle. L'acide sulfureux le réduit en formant un mélange de sélénéthyle et de chlorure de sélénéthyle.

L'auteur a obtenu aussi le bromure et l'iodure de sélénéthyle en précipitant la solution de nitrate d'oxyde de sélénéthyle par l'acide bromhydrique ou par l'acide iodhydrique.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur la condensation des Gaz à la surface des corps solides polis ; par M. Magnus (1).

Lue à l'Académie des Sciences de Berlin, le 21 juillet 1853.

Pour expliquer les motifs qui ont décidé M. Magnus a publier la présente Note, nous traduirons textuellement les quelques lignes qui servent d'introduction :

« En 1845, dit M. Magnus, dans un discours prononcé à l'occasion de mon installation, comme professeur ordinaire, j'ai communiqué les résultats de quelques expériences, que j'ai jugé à propos de réserver pour une publication ultérieure, après des recherches plus complètes, bien qu'ils offrissent déjà de l'intérêt. La publication de la Note de MM. Jamin et A. Bertrand, insérée dans les *Comptes rendus* de l'Académie des Sciences de Paris (séance du 6 juillet), m'oblige à communiquer aujourd'hui à l'Académie ces anciennes expériences, tout incomplètes qu'elles sont ; d'abord parce que mes recherches fournissent une confirmation de celles de MM. Jamin et Bertrand, et surtout parce que ma méthode ne permet pas seulement de constater, mais aussi de mesurer le phénomène. »

C'est à l'occasion de ses recherches sur la dilatation des gaz que M. Magnus fut conduit à examiner si les gaz ne se condensaient pas à l'intérieur des vases de verre employés

(1) *Monatsberichte der Akad. der Wiss. zu Berlin*; juillet 1853.

dans les expériences. Afin de résoudre la question, il détermina le coefficient de dilatation de l'acide sulfureux dans deux vases de verre dont les surfaces avaient des dimensions très-différentes. Le premier était un tube de verre de 250 millimètres de longueur sur 20 millimètres de diamètre intérieur; le second était un tube tout à fait semblable dans lequel se trouvaient 250 tubes de verre plein, chacun de 250 millimètres de longueur sur 1 millimètre de diamètre; le rapport des surfaces de verre avec lesquelles le gaz se trouvait en contact dans les deux vases était celui de 1 à 13,5, ou plus exactement, en tenant compte de la différence des quantités absolues de gaz qui remplissaient les deux appareils, pour une même quantité de gaz, la surface du verre variait d'un appareil à l'autre dans le rapport de 1 à 36. Pour être sûr de rendre les expériences réellement comparatives, on avait soin de remplir les deux appareils en même temps, en les faisant communiquer ensemble, de façon qu'ils se remplissent d'un gaz absolument identique. Avec le premier appareil, on obtint le coefficient 0,003822, et avec le second le coefficient 0,003896.

Ces nombres démontrent clairement que le gaz acide sulfureux éprouve une condensation sensible à la surface du verre. Si l'on admet qu'à la température de 100 degrés la condensation soit négligeable, on peut aisément calculer les valeurs de la condensation qui se produit à la température de zéro. On trouve ainsi que sur chaque millimètre carré de surface de verre il a dû se condenser *huit dix-millièmes* de millimètre cube de gaz. Pour reconnaître si réellement la condensation serait négligeable à 100 degrés, il faudrait expérimenter à des températures supérieures. M. Magnus n'a pas exécuté ce travail; mais comme il est extrêmement probable qu'à cette température la condensation est beaucoup plus petite qu'à zéro, on peut regarder le nombre précédent comme très-peu différent de la vérité. Il en résulte que dans le tube de verre où l'on n'avait

point introduit de tubes pleins, la surface intérieure étant seulement de 15705 millimètres carrés, et le volume total de 78525 millimètres cubes, la condensation du gaz a été tout à fait insensible par rapport à la masse totale ($12^{mmc},56$ seulement). On peut donc regarder comme exact le coefficient de dilatation déterminé à l'aide de cet appareil, et ce qui est vrai de l'acide sulfureux doit être encore plus vrai des autres gaz, qui se trouvent beaucoup plus éloignés de leur point de liquéfaction. En un mot, les coefficients de dilatation déterminés par M. Magnus et par M. Regnault ne sont affectés que d'erreurs insensibles, par suite de l'action condensante des surfaces intérieures des appareils.

M. Magnus a recherché ensuite si l'action d'une surface rugueuse était différente de celle d'une surface lisse. A cet effet il a déterminé simultanément le coefficient de dilatation de l'acide sulfureux, d'une part dans un tube de verre qui n'avait rien de particulier, et d'autre part dans un tube semblable contenant 7 grammes d'éponge de platine. Pour être sûr qu'aucune fraction de l'acide sulfureux ne se transformait en acide sulfurique en se combinant avec l'air condensé à la surface de l'éponge de platine, on commençait par remplir le tube avec de l'hydrogène, tandis qu'on échauffait jusqu'au rouge l'éponge de platine. Avec le premier tube on obtint le coefficient 0,00383; avec le tube à éponge de platine on obtint le coefficient 0,003922.

Il résulte de ces nombres qu'à la température zéro, les 7 grammes d'éponge de platine avaient condensé 510 millimètres cubes de plus qu'à la température de 100 degrés. L'étendue de la surface du platine ne peut guère se calculer, mais on peut en déterminer le volume, et l'on trouve ainsi qu'il est à peu près triple du volume du gaz condensé.

L'éponge de platine condenserait donc seulement $\frac{1}{3}$ de son volume de gaz sulfureux. Le charbon, d'après Th. de Saussure, condense soixante-cinq fois son volume du même

gaz. Une telle différence a lieu de surprendre, si l'on admet les idées généralement reçues sur l'absorption des gaz. En effet, d'après Henry, l'absorption d'un gaz serait proportionnelle à sa densité, et cette loi conduit nécessairement à admettre que les différences du pouvoir condensant de divers corps solides pour une même espèce de gaz tiennent uniquement à la différence d'étendue des surfaces en contact, c'est-à-dire à la différence des porosités. Or il est bien difficile d'admettre que la porosité de l'éponge de platine et celle du charbon soient assez différentes pour rendre compte des pouvoirs absorbants que possèdent ces deux corps par rapport à l'acide sulfureux. M. Magnus a d'ailleurs vérifié l'exactitude du nombre donné par Th. de Saussure, par des expériences directes sur le charbon de bois pulvérisé.

Il est donc probable que la force qui détermine la condensation des gaz à la surface des corps solides, dépend à la fois de la nature du gaz et de la nature du solide. M. Magnus propose en conséquence de la désigner sous le nom d'*attraction élective*.

En terminant sa Note, M. Magnus ajoute que quelques expériences lui permettent d'affirmer que la quantité d'acide carbonique absorbée par l'eau n'est pas proportionnelle à la densité du gaz. Il en résulte encore que la dissolution du gaz dans l'eau dépend, au moins en partie, d'une attraction élective, qui n'est pas sans analogie avec l'affinité chimique. M. Magnus annonce qu'il s'occupe d'expériences qui démontreront plus complétement ce principe.

Mémoire sur la transmission de la Chaleur à travers les substances organiques; par M. Tyndall (1).

Lu à la Société royale de Londres, le 6 janvier 1853.

MM. de la Rive et Marcet ont publié, il y a environ vingt ans, dans les *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Genève*, des recherches sur la conductibilité du bois, qui ont démontré que la conductibilité était plus grande dans le sens parallèle aux fibres que dans le sens perpendiculaire. La méthode suivie par ces physiciens était la même que M. Despretz avait appliquée aux métaux et à diverses matières solides. Depuis cette époque, aucune expérience nouvelle n'a été faite sur la propagation de la chaleur dans les substances organiques. M. Tyndall a repris dernièrement l'étude de ce sujet comme partie intégrante d'une série de recherches sur les propriétés des corps qui dépendent de la structure moléculaire.

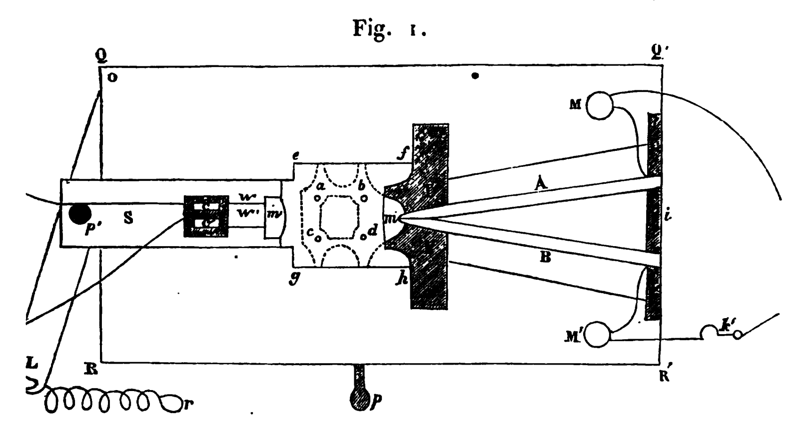
M. Tyndall a fait usage d'une méthode particulière, dont l'objet n'était pas de donner des mesures exactes, mais de constater avec certitude des différences de conductibilité. A cet effet, tous les corps étaient taillés en forme de cube de $7^{mm},6$ de côté; une face était échauffée par le contact d'un fil métallique traversé par un courant, et la température de l'autre face était appréciée à l'aide d'une pince thermo-électrique. On faisait l'expérience successivement pour chacun des trois couples de faces opposées du cube, et l'on constatait de la sorte la différence des conductibilités suivant trois directions rectangulaires. Il est clair qu'on choisissait d'avance ces trois directions de ma-

(1) *Transactions philosophiques* pour 1853; page 217.

nière qu'elles eussent une relation évidente avec la structure du corps étudié.

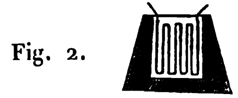
Les détails de l'appareil sont représentés dans la figure ci-jointe. Le cube est posé sur quatre fines pointes d'ivoire *a*, *b*, *c*, *d*, *fig.* 1, fixées sur une lame de cuivre (repré-

Fig. 1.



sentée en ligne ponctuée sur la figure) qui forme elle-même le fond d'un trou quadrangulaire *efgh*, pratiqué dans une forte planche d'acajou RQ R'Q' (cette planche avait 86 millimètres de longueur, 46 millimètres de largeur et $12^{mm},5$ d'épaisseur). Les fils conducteurs du courant voltaïque arrivent dans deux capsules pleines de mercure c et c', supportées par une pièce de bois S mobile dans une rainure. A l'extrémité de cette pièce de bois est creusée une cavité rectangulaire *m'*, qui est fermée du côté du cube par une fine membrane et qu'on remplit de mercure; sur la face de cette cavité opposée à la membrane est fixé un fil de platine replié plusieurs fois, comme on le voit *fig.* 2,

Fig. 2.



qui communique par ses extrémités w et w' avec les capsules c et c'. C'est ce fil qui s'échauffe par l'action du courant voltaïque et dont la chaleur est transmise par l'intermédiaire du mercure à la substance étudiée; pour éviter que le courant électrique ne se répande du fil dans le mercure, une mince lame de mica est appuyée sur le fil et forme ainsi une paroi de la cavité à mercure m'. Une disposition semblable met en rapport la deuxième face du cube avec la pince thermo-électrique. Les extrémités en contact des deux barreaux A et B (antimoine et bismuth) pénètrent dans une cavité hémicirculaire m de la pièce d'ivoire II', qui est aussi fermée par une fine membrane et remplie de mercure (1); les deux autres extrémités des barreaux communiquent, par l'intermédiaire des capsules M et M' et de fils métalliques, avec un galvanomètre sensible qu'il est inutile de représenter sur la figure. On n'a pas représenté non plus une boussole des tangentes et un rhéostat qui fait partie du circuit traversé par le courant voltaïque, et qui servent à obtenir une intensité constante.

Pour faire l'expérience, on place le cube à étudier sur les points a, b, c, d, et faisant mouvoir la pièce S à l'aide du levier L, on le presse doucement entre les deux membranes qui ferment les cavités m et m'. On attend que l'aiguille du galvanomètre soit exactement en équilibre au zéro; on ferme alors le circuit voltaïque et on laisse passer le courant pendant soixante secondes exactement; on interrompt le courant, on rétablit la communication du galvanomètre avec la pince thermo-électrique, et on note la première déviation de l'aiguille. Cela fait, on enlève le cube et on attend, pour une autre expérience, que le refroidissement de la pince thermo-électrique ait ramené au

---

(1) M. Tyndall remarque lui-même que le principe de son appareil est le même dont Fourier a fait usage pour la construction de son thermomètre de contact. (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVII.)

zéro l'aiguille du galvanomètre. Ce refroidissement est assez rapide, les échancrures de la plaque de cuivre *efgh* permettant à l'air de circuler librement autour de la surface de contact du bismuth et de l'antimoine; cependant, si l'on veut l'accélérer, on peut diriger le vent d'un soufflet sur cette surface ou y verser quelques gouttes d'éther.

La substance principalement étudiée par M. Tyndall a été le bois. On a taillé dans un grand nombre de bois de nature différente des cubes dont les arêtes étaient dirigées comme il suit : la première était parallèle aux fibres ligneuses, la seconde perpendiculaire aux fibres ligneuses et aux couches annuelles, la troisième perpendiculaire aux fibres et parallèle aux couches annuelles. Toutes les expériences, sans exception, ont conduit au résultat suivant :

Dans le bois, l'axe de plus grande conductibilité est parallèle aux fibres; l'axe de plus petite conductibilité est perpendiculaire aux fibres et parallèle aux couches annuelles; l'axe de moyenne conductibilité est à la fois perpendiculaire aux fibres et aux couches annuelles.

Le tableau suivant contient la démonstration complète de cette loi. Les colonnes marquées I, II et III contiennent les déviations galvanométriques observées lorsque la chaleur s'est successivement propagée dans un même cube : 1° parallèlement aux fibres; 2° perpendiculairement aux fibres et parallèlement aux couches ligneuses; 3° perpendiculairement aux fibres et aux couches ligneuses.

NATURE DU BOIS.	I.	II.	III.	NATURE DU BOIS.	I.	II.	III.
Bouleau d'Amérique...	35°	9,0	11,0°	Chêne de Botany-Bay....	28°	9,9°	12,4°
Chêne..............	34	9,5	11,0	Cocotier........	28	11,9	13,6
Hêtre..............	33	8,8	10,8	Bois rouge de Madagascar.	28	10,7	11,3
Bois de Coromandel...	33	9,8	12,3	Bois de sandal..........	28	10,0	11,7
Pin de Québec.......	33	10,0	11,0	Tulipier	28	11,0	12,1
Beef-wood............	33	10,0	11,4	Camphrier.............	28	8,6	10,0
Ébène noir...........	32	9,5	10,5	Olivier	28	10,5	13,2
Érable œil-d'oiseau.....	31	11,0	12,0	Sapin.................	27	10,0	11,0
Bois de lance.........	31	10,6	12,1	Frêne.................	27	9,5	11,5
Bois zébré....	31	8,2	10,0	Ébène vert.............	27	10,5	12,2
Buis..	31	9,9	12,0	Chêne noir.......... ...	27	8,0	9,4
Tamarin.............	31	11,1	12,1	Pommier...............	26	10,0	12,5
Teak-wood...........	31	9,9	12,4	Cam-wood.....	26	13,4	15,0
Bois de rose..	31	10,4	12,6	Bois de fer.............	26	10,2	12,4
Bois de Mazatlan......	30	10,5	12,5	Châtaignier.............	26	10,1	11,5
Bois satiné...........	30	11,9	12,3	Sycomore..............	26	10,6	12,2
Braziletto.	30	9,2	11,0	Sapin du Canada........	25	11,8	12,5
Carougier............	30	10,0	11,0	Acajou de Honduras.....	25	9,0	10,0
Ruby-wood.	30	10,3	11,2	Bois du Brésil...........	25	11,9	13,9
Bois du Pérou..	30	10,7	11,7	If.....................	4	11,0	12,0
Bois royal......... ...	30	10,3	11,7	Ormeau.........	24	10,0	11,5
Baguenaudier..........	29	10,0	12,0	Platane...........	24	10,0	12,0
Mélèze............ ..	29	10,0	11,0	Laurier de Portugal......	24	10,0	11,5
Bois des princes......	29	11,1	13,1	Bullet-wood............	24	10,0	11,7
Noyer...............	29	11,4	12,6	Acajou espagnol........	23	11,5	12,5
Frêne pleureur........	28	11,0	13,0	Sapin d'Écosse..........	22	10,0	12,0
Frêne pleureur........	28	11,0	12,0	Laurier................	22	12,0	15,0

On sait, par les expériences de Savart, quel est le rapport des trois directions précédentes avec les vibrations des plaques de bois. Il n'est pas difficile de reconnaître que la plus grande cohésion du bois s'observe dans le sens parallèle aux fibres, et la plus petite dans le sens perpendiculaire aux fibres et parallèle aux couches ligneuses. Ainsi *les axes de plus grande et de plus petite cohésion du bois coïncident avec les axes de plus grande et de plus petite conductibilité.*

Enfin, tous les charpentiers savent qu'une planche taillée

perpendiculairement aux fibres du bois est facilement perméable aux liquides; qu'une planche parallèle aux fibres et aux couches ligneuses est moins perméable, et qu'une planche parallèle aux fibres et perpendiculaire aux couches annuelles est la moins perméable de toutes. On peut donc dire encore que *les directions de plus grande et de plus petite perméabilité coïncident avec celles de plus grande et de plus petite conductibilité.*

M. Tyndall a étudié, par la méthode précédente, la conductibilité de quelques écorces, l'écorce de bouleau, l'écorce de chêne, l'écorce d'ormeau, l'écorce de pin; il l'a toujours trouvée notablement plus faible que celle du bois correspondant.

En appliquant la méthode à des substances de nature assez diverse, M. Tyndall a obtenu les déviations galvanométriques suivantes, dont l'ordre est le même que celui des conductibilités de ces substances :

Nature des substances.	Déviations galvanométriques.
Quartz	90°
Gypse	19
Défenses de l'éléphant des Indes.	17
Dent de morse	16
Fanon de baleine	9
Corne de rhinocéros	9
Corne de vache	9
Houille de Sunderland	8
Cire à cacheter	0°
Cuir à semelles	0°
Cire d'abeilles	0°
Gutta-percha	0°
Caoutchouc	0°
Noisette	0°
Amande	0°
Muscle de porc bouilli	0°
Muscle de veau cru	0°

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — SEPTEMBRE 18..

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	9 HEURES DU MATIN. Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	MIDI. Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	3 HEURES DU SOIR. Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	9 HEURES DU SOIR. Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	THERMOMÈTR. Minim.	ÉTAT DU CIEL À MIDI.	VENTS à MIDI.
1	756,43	+18,2		754,59	+20,0		754,52	+20,2		753,11	+19,0		+20,9	+12,5	Couvert...............	S. O.
2	752,62	+19,5		752,79	+20,3		752,09	+20,6		753,06	+18,7		+20,9	+14,4	Couvert...............	N. O.
3	760,28	+17,0		761,28	+18,6		761,44	+19,1		762,78	+17,1		+17,6	+10,2	Très-nuageux.........	O. N. O.
4	762,22	+16,5		761,77	+18,1		761,47	+18,3		762,53	+17,1		+19,1	+ 9,8	Couvert.............	N. N. E.
5	762,88	+17,0		762,30	+18,6		762,05	+19,0		762,39	+17,4		+19,6	+12,5	Beau................	N. E. fort.
6	760,44	+16,0		758,89	+17,7		758,06	+18,5		757,95	+17,0		+18,5	+10,7	Beau.................	N. fort.
7	755,92	+16,3		755,22	+17,0		754,62	+17,4		755,37	+16,0		+17,4	+13,2	Couvert..............	N. N. O. fort
8	754,99	+15,9		754,87	+16,5		754,58	+18,0		755,79	+15,1		+18,5	+12,0	Couvert...............	N. O. fort.
9	755,35	+14,1		754,58	+16,3		753,14	+20,1		752,40	+15,6		+20,3	+11,0	Nuageux.............	E. N. E.
10	752,93	+14,8		752,58	+19,3		752,81	+17,5		753,75	+13,2		+19,8	+12,5	Nuageux.............	O. S. O.
11	756,76	+12,4		757,21	+18,0		757,33	+20,3		759,01	+13,9		+20,4	+11,0	Nuageux.............	N. O.
12	759,09	+16,7		758,11	+20,6		757,01	+21,6		756,30	+16,8		+21,9	+ 8,9	Beau.................	E. S. E.
13	756,44	+17,6		756,54	+21,2		756,93	+19,8		758,73	+14,4		+23,5	+10,9	Beau.................	E. N. E.
14	759,13	+12,9		758,71	+15,0		757,65	+16,2		756,95	+13,7		+16,3	+12,1	Couvert..............	O. N. O.
15	756,60	+16,9		756,25	+18,7		755,17	+20,3		755,65	+14,5		+20,7	+13,7	Nuageux.............	O. S. O.
16	755,75	+17,5		755,42	+19,8		754,82	+20,6		755,55	+16,8		+21,0	+12,3	Nuageux.............	S.
17	755,68	+15,3		755,56	+19,6		755,14	+20,8		755,54	+16,0		+21,1	+12,8	Nuageux.............	N. E. fort.
18	760,70	+15,4		760,88	+18,8		760,57	+20,7		762,50	+14,9		+20,8	+10,8	Beau.................	N. O.
19	764,09	+13,3		763,50	+18,4		763,36	+20,0		762,04	+14,2		+20,3	+10,5	Nuageux.............	E. N. E
20	760,04	+17,1		759,05	+19,8		757,54	+21,2		757,03	+14,6		+21,8	+ 8,4	Beau.................	N. E.
21	755,33	+15,4		754,82	+20,6		754,01	+21,8		754,16	+16,3		+22,3	+10,5	Beau.................	N. E.
22	755,38	+13,8		755,90	+15,8		755,61	+17,4		756,75	+13,1		+18,5	+11,2	Couvert..............	O. N. O.
23	755,84	+16,2		755,03	+19,0		753,81	+18,5		753,53	+12,3		+19,6	+10,3	Couvert..............	O. N. O.
24	753,10	+15,0		753,04	+15,7		753,58	+14,8		755,10	+ 9,5		+17,2	+10,8	Très-nuageux.........	O.
25	748,78	+ 9,9		745,33	+12,0		742,13	+13,6		742,74	+13,1		+15,6	+ 5,6	Pluie................	S. tr.-fort.
26	749,76	+12,8		752,16	+13,8		754,28	+13,5		756,38	+ 9,7		+14,5	+ 8,6	Très-nuageux.........	O. fort.
27	758,48	+13,8		758,31	+13,8		757,96	+16,9		758,49	+12,4		+17,1	+ 7,8	Couvert..............	O. S. O.
28	760,20	+14,5		760,21	+17,6		759,95	+17,8		760,82	+15,7		+18,1	+12,2	Couvert..............	O.
29	760,82	+15,9		760,49	+16,9		759,28	+17,8		758,91	+16,7		+18,1	+14,1	Couvert..............	O. S. O.
30	758,04	+17,2		758,17	+18,4		757,72	+18,0		756,50	+16,3		+18,9	+15,5	Couvert..............	O.
1	757,41	+16,5		756,89	+18,2		756,48	+18,9		756,91	+16,6		+19,3	+11,9	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	758,43	+15,5		758,12	+19,0		757,55	+20,1		757,93	+15,0		+20,8	+11,1	... Moy. du 11 au 20	Cour. 3,29
3	755,57	+14,5		755,35	+16,6		754,83	+17,0		755,36	+13,5		+18,0	+10,7	... Moy. du 21 au 30	Terr. 2,60
	757,13	+15,5		756,78	+17,9		756,29	+18,7		756,73	+13,0		+19,3	+11,2	...Moyenne du mois..... + 15°,2	

RECHERCHES SUR LA TRANSMISSION DE L'ÉLECTRICITÉ AU TRAVERS DES GAZ A DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 4 juillet 1853.

La conductibilité électrique des corps a déjà été étudiée par la plupart des physiciens qui se sont occupés des propriétés de l'électricité; en effet, non-seulement elle peut donner des indications précieuses sur le mode de propagation de cet agent, mais encore, comme on le sait, elle est liée au pouvoir de décomposition d'un certain nombre de substances. Malgré les importantes recherches faites sur ce sujet, on peut dire que les substances solides et liquides ont servi presque seules aux observations des physiciens; les gaz et les vapeurs ont été presque entièrement négligés.

Les corps qui conduisent le mieux l'électricité, sont d'abord les métaux; puis viennent les liquides, ou du moins les dissolutions salines et certaines substances en fusion. Les liquides, bien que laissant facilement écouler l'électricité, opposent cependant une résistance plus grande que les métaux à la transmission de cet agent, puisque, par exemple, la dissolution saturée de sulfate de cuivre dans l'eau, à la température ordinaire, conduit environ seize millions de fois moins bien l'électricité que le cuivre métallique.

Si un certain nombre de corps solides et liquides laissent circuler l'électricité au travers de leur masse, les gaz, à la température ordinaire, sont rangés parmi les substances non conductrices. Les expériences sur lesquelles on se fonde pour établir ce fait sont les suivantes : si l'on dispose un ou plusieurs couples voltaïques isolés, et terminés par des conducteurs dont les deux extrémités sont placées en face l'une de l'autre, dans l'air ou dans un gaz, même à une distance fort petite, et que dans le circuit se trouve un galvanomètre

extrêmement sensible, l'aiguille de celui-ci se maintient au zéro. En raréfiant le gaz de façon que les deux extrémités des conducteurs ne soient plus séparées que par un milieu très-raréfié, il n'y a pas non plus de transmission d'électricité, et le galvanomètre n'accuse aucune déviation.

Je suppose, bien entendu, que la pile se compose d'un petit nombre d'éléments, et que l'électricité n'ait pas une tension suffisante pour donner lieu à une décharge, et pour laisser établir l'arc voltaïque entre les extrémités des fils métalliques. On sait, en effet, qu'avec un certain nombre de couples bien isolés, comme l'ont fait plusieurs physiciens, et à une très-petite distance dans l'air, à la température ordinaire, il se produit des étincelles entre les deux extrémités des conducteurs; dans ce cas, c'est alors en vertu de l'excès de tension de l'électricité que les décharges ont lieu, et il ne s'opère pas une circulation continue dans le gaz, à la manière de celle qui s'établit dans les métaux et dans les liquides.

Sauf ces conditions particulières, on peut donc dire qu'à la température ordinaire et quelle que soit leur force élastique, les gaz ne permettent pas à un courant électrique provenant d'une pile à faible tension de passer au travers de leur masse; mais si l'on examine avec attention quel est le mode d'action de la chaleur sur les corps, on peut arriver à d'autres conclusions.

On sait, en effet, que la chaleur agit puissamment pour modifier la conductibilité des différents corps, mais que son action dépend de leur état physique. Les métaux éprouvent une diminution de conductibilité par suite d'une élévation de température, et l'on peut voir (1), dans un travail que j'ai publié sur ce sujet, quels sont les différents nombres exprimant cette diminution pour chaque métal en particulier. Un grand nombre de corps solides, au contraire, qui ne sont pas conducteurs de l'électricité à la

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVII, page 242.

température ordinaire, tels que la glace, certains sels, comme les chlorures de plomb, les chlorures alcalins, etc., acquièrent cette faculté quand ils sont fondus et que leur état physique est changé. Ainsi, la chaleur agit différemment sur ces substances que sur les métaux; mais, dans cette circonstance, la conductibilité électrique est liée à la décomposition électro-chimique de ces matières, qui est favorisée par suite de l'élévation de température.

Il en est de même pour les liquides que pour les sels fusibles; la chaleur augmente leur pouvoir conducteur, et cette augmentation est assez rapide pour qu'une différence de 20 à 30 degrés de température double leur pouvoir conducteur. (*Voir* le travail cité plus haut.)

Il semble donc qu'en élevant la température des différents corps, leur pouvoir de conduire l'électricité tend à devenir de moins en moins différent, puisque les métaux qui sont les meilleurs conducteurs offrent une résistance plus grande au passage du courant quand on les chauffe, tandis que les sels fusibles et les liquides, qui sont moins bons conducteurs que ceux-ci, conduisent d'autant mieux que leur température s'élève davantage.

Mais comment les gaz sont-ils influencés par la chaleur? S'ils sont isolants à la température ordinaire, livrent-ils passage à l'électricité à mesure que leur température s'élève?

M. Erman (1) a montré le premier que les flammes conduisent l'électricité à faible tension, et il a même trouvé qu'il y a inégalité d'action, lorsque le conducteur plongé dans la flamme est électrisé positivement ou négativement. Dans la plupart des flammes, un conducteur touchant au pôle positif d'une pile voltaïque isolée est déchargé complétement, et le pôle négatif acquiert son maximum d'action sur un électroscope à feuilles d'or; dans la flamme du phosphore, au contraire, l'inverse a lieu.

(1) *Bulletin des Sciences naturelles* pour 1816, page 103. — BECQUEREL, *Traité d'Électricité*, tome III, page 102, et tome V, page 277 (2e partie).

Quelques-unes de ces expériences ont été répétées et variées depuis cette époque. M. Faraday (1) s'est assuré que le courant électrique d'une pile de 20 à 30 couples passait suffisamment bien au travers d'une flamme, de façon à donner un indice de décomposition de l'iodure de potassium. La déviation de l'aiguille aimantée d'un galvanomètre a été faible, mais cependant assez manifeste pour indiquer la transmission d'une certaine quantité d'électricité.

Mon père s'est également occupé de cette question, et a fait à cette occasion une série d'expériences fort intéressantes, qui sont restées inédites, par le motif qu'il désirait donner plus d'extension à son travail. Comme il m'a remis le résumé de ses recherches, je rapporterai seulement ici quelques-uns des résultats relatifs au passage de l'électricité au travers des flammes, une partie du travail ayant trait aux effets thermo-électriques qui ont lieu quand on place dans les flammes des fils métalliques de nature différente et à une certaine distance l'un de l'autre.

Il a fait usage dans ses recherches d'un galvanomètre à fil, long de vingt-quatre mille tours, comme M. Ruhmkorff les construit aujourd'hui; cet appareil est d'une extrême sensibilité. Il s'est servi, en outre, d'un couple voltaïque de petite dimension, cuivre-zinc amalgamé, chargé avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Il a placé dans la flamme qu'il voulait étudier, deux petites spirales en platine, à une certaine distance l'une de l'autre et sur un même plan horizontal, afin qu'étant plongées toutes deux dans la flamme, et chacune d'elles communiquant à une des extrémités du couple voltaïque, l'électricité pût passer, au moyen de la flamme, entre les deux spirales. Le galvanomètre faisait partie du circuit et indiquait le passage du courant. De plus, un commutateur permettait de rendre successivement cha-

---

(1) *Transactions philosophiques* pour 1838, pages 26 et 521.

cune des spirales positive ou négative, c'est-à-dire de changer le sens du courant qui traversait la flamme.

Il est arrivé aux conséquences suivantes :

1°. Les deux spirales étant placées sur un même plan horizontal dans la flamme d'une lampe à alcool, de façon à agir sensiblement de la même manière, on a une déviation de 9 degrés dans le galvanomètre, déviation qui montre que le courant électrique passe entre les deux spirales. En faisant passer le courant en sens inverse, l'aiguille se dévie d'un même nombre de degrés dans l'autre sens.

2°. Quand, à l'aide d'un chalumeau et d'une autre lampe à alcool que l'on tient à la main, on chauffe au rouge-blanc une des spirales, si celle que l'on chauffe ainsi touche au pôle positif du couple, alors l'aiguille du multiplicateur se dévie beaucoup plus et marche vers 90 degrés ; si la spirale surchauffée est négative, la déviation n'augmente que de quelques degrés.

3°. Avec la flamme du soufre, un seul couple ne donne que 1 degré de déviation au galvanomètre ; mais avec une pile à auge de 30 éléments, on a une déviation de 30 degrés.

4°. La flamme d'une bougie donne le même effet que la flamme d'une lampe à alcool.

5°. En brûlant de l'alcool contenant du chlorure de strontium, on sait que la flamme présente une coloration rouge indiquant la présence de la strontiane ; on a alors, dans les mêmes conditions que celles du n° 1, une déviation par première impulsion de 45 degrés dans le galvanomètre, au lieu de 21 degrés que l'on observe quand l'alcool est pur.

Ces expériences mettent donc en évidence, indépendamment du pouvoir conducteur des flammes, l'augmentation d'effet que l'on obtient quand elles renferment un corps étranger, et aussi quand le conducteur positif est échauffé davantage.

Mais cette propriété que possèdent les flammes de conduire l'électricité à faible tension, appartient-elle aux

fluides aériformes portés à des températures élevées? La chaleur agit-elle de la même manière sur chacun d'eux? Quelle est l'influence de leur force élastique? La transmission de l'électricité de cette manière au travers des gaz composés, est-elle accompagnée de décomposition comme cela a lieu dans les liquides? Telles sont quelques-unes des questions auxquelles il est du plus haut intérêt de pouvoir répondre. Tel est aussi le but que je me suis proposé dans le travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, et qui n'est que la première partie des recherches que je compte faire sur ce sujet. Ce travail se trouve lié aux recherches que j'ai entreprises sur les propriétés magnétiques des gaz et des vapeurs (1).

Appareils employés et mode d'observation.

Afin de pouvoir élever la température des gaz soumis à l'expérience, et modifier facilement leur pression, j'ai fait usage de l'appareil suivant :

AB, *fig.* 1 et 2, *Pl. I*, est un tube en platine tiré à la filière et sans soudure, ayant 65 centimètres de longueur et 1 centimètre de diamètre intérieur; son épaisseur est telle, que l'on peut faire le vide dans l'intérieur sans le déformer, même quand une partie de sa longueur est portée à la température rouge-blanc. Ce tube est renfermé dans un autre tube en terre A′B′, qui traverse un fourneau horizontale-

(1) Depuis la présentation de ce Mémoire à l'Académie, M. Grove m'a fait l'amitié de me donner l'indication d'une expérience fort intéressante et qu'il avait tentée dans le but de s'assurer si les courants électriques pouvaient circuler au travers des gaz chauds. Les fils isolés et en platine, servant d'électrodes, étaient échauffés au rouge à l'aide de deux piles voltaïques très-puissantes et isolées. Ces fils, rapprochés près l'un de l'autre au milieu d'un tube de verre pour éviter le refroidissement, échauffaient le gaz interposé entre eux, mais M. Grove n'a pu obtenir aucune transmission d'électricité d'un fil à l'autre en se servant d'une troisième pile, même lorsque celle-ci était composée de 500 couples. (Voir *Transactions philosophiques* pour 1849, page 55.) Il faut probablement attribuer ce résultat négatif à ce que la température du gaz interposé entre les fils de platine n'était pas suffisamment élevée.

ment, afin que le charbon ne touche pas au platine, et que ce métal ne soit pas altéré. Le fourneau a 19 centimètres intérieurement, en A″B″, de sorte qu'un peu moins d'un tiers de la longueur du tube de platine se trouve porté au rouge par le fourneau.

Cette disposition permet donc d'échauffer un gaz au milieu du tube de platine. Si ce gaz est l'air atmosphérique, on laisse les deux extrémités du tube ouvertes; si c'est un autre gaz, on met à l'extrémité B un bouchon de liége portant deux petits tubes *e* et *f*, garnis de gomme laque; un de ces tubes *f* sert à amener le gaz, l'autre *e* laisse passer l'extrémité d'une tige conductrice en platine, dont il va être question plus loin. De cette manière, en faisant communiquer *f* à un gazomètre, on peut faire circuler un courant de gaz dans le tube de platine, après l'avoir convenablement desséché. Au tube *f* se trouve un petit robinet en cuivre, qui permet d'arrêter la circulation du gaz.

L'autre extrémité A du tube de platine reçoit aussi un bouchon de liége portant un tube qui amène le gaz dans une petite cuve à eau ou à mercure, si l'on veut opérer à la pression ordinaire. S'il est nécessaire de raréfier le gaz, on remplace le tube *f′* par un autre tube qui fait communiquer l'extrémité A avec une bonne machine pneumatique, et l'on peut, une fois le robinet adapté à *f* fermé, diminuer la pression du gaz intérieur autant qu'on le veut.

Les bouchons A, B sont placés à telle distance du fourneau, qu'ils ne s'altèrent nullement; et même, en mettant un peu de cire à cacheter autour des extrémités du tube AB, afin de les mieux luter, elle se maintient sans se fondre.

Le tube de platine a presque toujours servi de conducteur dans ces expériences; mais, comme il est nécessaire d'un second conducteur métallique, on s'est arrêté aux dispositions suivantes :

Quand on opère sur l'air, on se sert d'un fil de platine *ab*, *fig.* 2, tendu par un petit poids *p* et supporté par deux

petits supports isolants N, N′ placés, chacun d'eux, à plus de 1 mètre du foyer de chaleur; ce fil passe dans l'axe du tube de platine AB, de sorte que si ce tube communique à un des pôles d'une pile, et le fil à l'autre pôle, du moment qu'une circulation d'électricité s'établit dans le circuit, elle ne peut avoir lieu que par l'intermédiaire du gaz placé dans le tube, puisque, pendant tout le cours de l'expérience, le fil *ab* demeure parfaitement isolé, et que les supports isolants situés loin du foyer de chaleur restent toujours dans les mêmes conditions de température. J'ai fait usage également, ainsi qu'on le verra plus loin, de deux fils de platine isolés *ab*, *a′b′*, *fig.* 3, servant d'électrodes, et passant, sans le toucher, au milieu d'un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Quand on emploie d'autres gaz que l'air, tels que l'oxygène, l'hydrogène, etc., on prend pour conducteur d'abord le tube de platine AB, puis une tige de platine *ab*, *fig.* 1, également placée dans l'axe du tube au lieu du fil tendu. Mais cette tige a une longueur telle, qu'elle n'arrive que jusqu'au milieu de AB; elle est formée de platine contenant un peu d'iridium, afin qu'elle soit assez rigide pour qu'une partie de sa longueur étant portée à la température rouge, elle ne puisse se courber. Elle est maintenue isolée dans l'axe du tube, d'abord par le tube isolant *e* soudé en *e*, au milieu duquel elle passe, puis à l'aide d'un petit anneau de verre garni de gomme laque *d*, et placé dans le tube de platine à une distance telle du fourneau B″, que la gomme laque ne soit pas altérée. De cette manière, la tige *ab* peut être isolée et mise en relation avec une des extrémités d'une pile, le tube communiquant à l'autre extrémité, sans que le courant passe dans le circuit dans les conditions ordinaires de température. Si le courant s'établit, ce ne peut être, comme nous l'avons dit précédemment, que par l'intermédiaire du gaz échauffé qui sépare la tige rigide *ab* du tube de platine AB.

D'après cette dernière disposition, on pourrait peut-être craindre que la circulation de l'électricité s'établisse à un moment donné par le petit support *d*, dont la température s'élève; mais, pour répondre à cette objection, j'ai opéré également avec le fil de platine isolé, comme cela est représenté *fig.* 2, ainsi que je l'ai dit plus haut. Comme on obtient les mêmes résultats, on a fait usage indifféremment des deux procédés d'expérimentation, suivant la nature des expériences. Je me suis assuré également qu'en substituant à l'anneau de verre *d* un support en argile ou en autre matière non conductrice et infusible, on obtient toujours les mêmes effets, c'est-à-dire que ce support ne devient nullement conducteur, du moment qu'il ne reçoit qu'une faible élévation de température. Ces précautions étaient indispensables dans ces recherches, car si les électrodes, ou du moins une des deux, n'avaient pas été parfaitement isolées, on aurait pu craindre que le passage de l'électricité ne se fût opéré à l'aide des supports.

Les appareils que l'on vient de décrire sont ceux dans lesquels les gaz sont chauffés et dilatés; ils se trouvent sous une hotte, afin de pouvoir faire fonctionner le fourneau. Les deux fils BGF′, AF, *fig.* 1, qui communiquent à la tige de platine intérieure et au tube, plongent dans deux petits godets F′, F pleins de mercure et placés à côté de deux autres godets E′, E, disposés de la même manière. Ces deux derniers reçoivent les fils conducteurs qui amènent l'électricité. Ces quatre godets sont garnis de gomme laque et parfaitement isolés. A l'aide des arcs de cuivre E′F′, EF, que l'on peut changer de position, on fait communiquer à volonté le tube AB, ou la tige *ab*, avec le pôle positif ou le pôle négatif. Ce système forme une espèce de commutateur très-facile à manœuvrer, dans ce genre de recherches, où il est nécessaire d'isoler le plus possible les fils conducteurs.

Quant aux fils conducteurs ES, E′H′, ils sont isolés dans

toute leur longueur, traversent un mur ZZ′, par l'intermédiaire de tubes isolants, au milieu desquels ils sont placés, et viennent dans une autre pièce où sont disposés la pile et les appareils mesureurs dont il va être question.

La pile P se compose d'un ou de plusieurs couples, suivant les expériences, mais doit toujours être placée sur un support isolant. En H se trouve un commutateur, mais dont on fait rarement usage, du moment que l'on peut obtenir le changement de courant dans le tube échauffé à l'aide des petits godets isolés E′, E, F′, F.

Un galvanomètre M est placé à côté de la pile P. Ce galvanomètre est à long fil (24 mille tours), et il est nécessaire de son extrême sensibilité dans ce genre d'expériences. Le fil de ce galvanomètre est isolé dans toute sa longueur, non-seulement avec la soie, mais encore avec du vernis à la gomme laque. On place une lunette O au-dessus du galvanomètre, afin de s'assurer, avec la plus grande exactitude, de la déviation de l'aiguille aimantée. Il faut avoir la précaution de placer un écran autour du galvanomètre, afin d'éviter que, dans le cours d'une expérience, des variations brusques de température ne puissent avoir lieu.

Près du galvanomètre, se trouve un rhéostat CC′DD′ d'une nature particulière, à cause de la grande résistance des gaz échauffés qu'il s'agit de mesurer. Ce rhéostat est formé simplement d'une colonne liquide d'un très-petit diamètre, dont on fait varier la longueur à volonté. Il se compose d'abord d'un gros tube de verre C′D′ vertical, fermé à sa base, de 3 à 4 centimètres de diamètre et de 60 à 70 centimètres de longueur. Ce tube constitue donc une longue éprouvette en verre, maintenue verticalement par un support R, et que l'on peut remplir de liquide. Un tube capillaire CD, parfaitement calibré, d'égal diamètre dans toute sa longueur, et divisé sur verre par demi-millimètres, comme une tige de thermomètre, plonge dans cette éprouvette de manière à en occuper l'axe. Il est ouvert par

les deux bouts, et se trouve maintenu à la partie supérieure C′ du gros tube par un bouchon de liége. On comprend aisément qu'à l'aide de cette disposition, le liquide placé dans l'éprouvette C′D′ pénètre dans le tube capillaire, et forme dans ce dernier une colonne d'égal diamètre dans toute sa longueur. Une lame métallique L de platine ou de cuivre, suivant les expériences, plonge dans l'éprouvette et vient se présenter à la base du tube capillaire; elle est attachée à un fil métallique K qui vient communiquer au galvanomètre. Un long fil de platine STT′, le plus rigide possible, est introduit dans le tube capillaire CD par la partie supérieure, de sorte qu'en l'enfonçant plus ou moins, on fait varier la longueur de la colonne liquide T′D comprise entre l'extrémité inférieure du fil de platine et la base B du tube capillaire. Le fil est attaché en S au support R, de manière qu'on peut interposer dans le circuit voltaïque, à l'aide des fils IK et ST, la colonne liquide T′D, variable de longueur.

Les tubes capillaires dont on a fait usage avaient un diamètre compris entre $0^{mm},25$ et $0^{mm},75$; un de ces derniers tubes m'a servi dans la plupart des expériences. Les liquides employés étaient de l'eau distillée tenant en dissolution des proportions variables de sulfate de cuivre depuis $\frac{1}{100}$ du poids de l'eau jusqu'à $\frac{1}{2}$ dix-millième, suivant les expériences.

On a pris successivement, pour lame L, une lame de platine ou de cuivre, mais on s'est arrangé de façon à la rendre positive; l'extrémité T du fil de platine dans le tube a servi d'électrode négative. Pour faire varier la longueur de la colonne liquide, le procédé le plus simple auquel on s'est arrêté consiste à enfoncer ou à retirer à la main le fil du tube; ce fil se maintient, à cause du frottement, à la position qu'on lui donne, et on lit, à l'aide d'une loupe, la division du tube correspondant à l'extrémité T′ du fil TT′.

Actuellement, il est facile de comprendre le mode d'expérimentation dont j'ai fait usage. Le courant électrique

développé dans P traverse le galvanomètre M, le rhéostat C′D′, puis vient se présenter pour traverser l'intervalle qui sépare le tube de platine AB de la tige *ab* ou du fil tendu parallèlement dans son axe. Si le gaz placé dans le tube transmet le courant électrique, le circuit se trouve fermé, et l'aiguille du galvanomètre se dévie. La déviation ainsi observée dépend de l'intensité de la pile, de la résistance du gaz renfermé dans le tube de platine, et de la longueur de la petite colonne liquide T′D du rhéostat. Si la pile et le gaz restent dans les mêmes conditions, on allonge ou l'on diminue cette colonne en élevant ou en enfonçant le fil dans le tube de verre divisé CD; alors la déviation de l'aiguille aimantée augmente ou diminue.

Supposons qu'au commencement d'une expérience, on place un petit arc métallique en EE′, alors le courant passe seulement par le galvanomètre et le rhéostat, et le gaz se trouve en dehors du circuit. La déviation de l'aiguille aimantée, dans ce cas, peut être amenée et maintenue à tel degré que l'on veut, en faisant varier la longueur de la colonne liquide. Admettons, par exemple, qu'on ait amené l'aiguille à 20 degrés : on note avec soin la position de l'extrémité T′ dans le tube en verre divisé. Si, maintenant, on ôte l'arc métallique EE′, et qu'on introduise dans le circuit les fils métalliques F′G et FA, et le gaz intérieur qui transmet l'électricité, alors la résistance du circuit étant augmentée, la déviation de l'aiguille aimantée diminue; mais on abaisse l'extrémité T′ du long fil de platine du rhéostat dans le tube de verre divisé CD, et la déviation de l'aiguille aimantée augmente de nouveau. Lorsqu'on est arrivé à un point tel, que la déviation de l'aiguille est à 20 degrés, comme précédemment, on est certain que, l'intensité du courant étant la même, la longueur de la colonne liquide comprise entre les deux positions de l'extrémité T′ du fil est équivalente à la résistance du gaz contenu dans AB, augmentée de la résistance au passage des

fils métalliques F′G et FA dans le gaz; car la résistance propre des fils situés entre le fourneau et le commutateur n'est pas appréciable.

Ce procédé est d'une simplicité extrême, et est indépendant des résistances des électrodes dans le liquide du rhéostat, puisque l'on opère avec la même intensité électrique; de plus, on peut, dans la même série d'expériences, maintenir la déviation constante dans le galvanomètre à différents degrés, afin de trouver la résistance des gaz correspondante à diverses intensités électriques. Il faut avoir soin d'opérer rapidement et de ne pas laisser passer continuellement le courant électrique, d'ailleurs très-faible, dans le circuit, pour que la température du liquide du rhéostat ne varie pas dans le cours d'une expérience. En prenant cette précaution, on peut rendre constante la déviation de l'aiguille aimantée, lorsqu'on opère avec des couples à courant constant.

D'après cette méthode d'expérience, il est évident, comme on vient de le dire, que l'on a en même temps et la résistance propre du gaz et la résistance au passage des conducteurs dans le gaz, en admettant que cette dernière soit mesurable devant la résistance du gaz. Pour pouvoir les séparer l'une de l'autre, il faudrait faire varier la longueur de la colonne gazeuse, en même temps que l'on fait varier la colonne liquide du rhéostat; c'est ce que je n'ai pu faire dans la première partie de ces recherches, mais ce que je compte réaliser plus tard.

Je ferai encore une observation relative à l'emploi du commutateur E′EF′F : on a bien soin d'isoler le fourneau et la tige intérieure *ab*; mais une fois ce fourneau A″B″ en feu, l'action des gaz chauds fait communiquer le tube AB avec le sol, et la tige *ab* reste seule bien isolée. Il était donc nécessaire de savoir comment les effets varient en faisant communiquer successivement le fil ou la tige intérieure isolée, avec le pôle positif ou avec le pôle négatif de la pile.

On peut éviter l'inconvénient du non-isolement du tube de platine et l'inégalité dans la grandeur des électrodes, en prenant deux fils de platine *ab*, *a'b'*, *fig.* 3, tendus parallèlement au milieu du tube AB chauffé dans le fourneau. C'est ce que j'ai fait dans plusieurs expériences pour montrer que, dans ce cas, alors qu'il n'y a plus aucun support entre les deux électrodes, le courant passe de la même manière au travers du gaz; mais dans les expériences sur les gaz à diverses pressions, l'emploi du tube de platine comme électrode est préférable, en ce que l'on est certain que la tige rigide et le tube métallique restent toujours dans les mêmes conditions relatives de distances.

J'ai voulu faire usage dans ces recherches des déviations plus ou moins grandes du galvanomètre, pour calculer, d'après la formule des piles, la résistance du gaz échauffé introduit dans le circuit; mais j'ai été obligé de renoncer à l'emploi de cette méthode, comme étant moins exacte que la précédente, surtout par le motif que, dans beaucoup de cas, la résistance du gaz dans le tube de platine dépend de l'intensité du courant électrique qui parcourt le circuit.

Il ne me reste plus, pour terminer ce qui concerne la disposition des appareils, qu'à dire que les tubes de fer et de porcelaine, substitués au tube de platine, ont donné des résultats analogues, comme on le verra ci-après.

Influence de la température et de la grandeur des électrodes sur la transmission des courants électriques au travers de l'air pris à la pression ordinaire.

Si l'on dispose les appareils comme il vient d'être dit et qu'on fasse usage d'un ou plusieurs couples bien isolés, les deux pôles communiquant, l'un au tube de platine AB, l'autre au fil *ab*, *fig.* 2, aucune déviation n'aura lieu dans le galvanomètre à la température ordinaire. Mais si l'on met en feu le fourneau et qu'on élève la température du

tube, et, par conséquent, de l'air ou du gaz contenu, aussitôt que le tube atteindra la température rouge, l'aiguille du galvanomètre commencera à se dévier et indiquera, par sa position, le passage du courant au travers de l'air échauffé; la déviation sera d'autant plus grande que la température sera plus élevée.

Jamais je n'ai vu d'effet se produire avant d'atteindre la température rouge; à partir de ce point, la résistance du gaz diminue progressivement avec la température. Mais quand on chauffe fortement le tube au rouge-blanc, alors cette diminution de résistance est très-rapide.

Je rapporterai ici les deux expériences suivantes faites, l'une avec l'air, l'autre avec l'hydrogène sec, mais dans des conditions différentes pour chacun d'eux. Les résultats ne sont donc pas comparables d'un gaz à l'autre. L'appareil était disposé comme l'indique la *fig.* 1.

Le liquide contenu dans le tube du rhéostat était de l'eau contenant $\frac{1}{2}$ dix-millième de sulfate de cuivre en dissolution. Dans le rhéostat, la lame L et le fil TT' étaient en platine.

On a opéré à l'aide d'un seul couple de Bunsen.

1. GAZ dans le tube de platine.	2. CIRCONSTANCES DE L'OPÉRATION.	3-4. ÉTAT ÉLECTRIQUE de la tige de platine *ab*.	ÉTAT ÉLECTRIQUE du tube de platine AB.	5. DÉVIATION constante de l'aiguille du galvanomètre.	6. DIVISION correspondante à l'extrémité du fil TT' du rhéostat quand l'électricité passe dans le gaz.	7. DIVISION du rhéostat quand on enlève le gaz du circuit.	8. RÉSISTANCE du gaz au passage du courant électrique.
Hydrogène sec.	Température rouge................	+	—	15°	5,0	93,4	83,4
Id.........	Id.	+	—	10	122,9	180,5	57,6
Id.........	La température augmente encore.. ..	+	—	20	8,0	64,4	56,6
Id.........	Id.	+	—	10	149,1	180,5	31,4
Id.........	Le fourneau est bien en feu....... ..	+	—	20	38,9	64,4	25,5
Id.........	La température est à son maximum...........................	+	—	25	20,0	46,0	26,0
Air...	Températare rouge...	+	—	5	473,0	518,2	45,2
Id.........	Id...	+	—	10	157,1	201,0	43,9
Id....	La température monte..............	+	—	15	65,1	106,0	40,9
Id.........	Id......................	+	—	25	22,4	49,8	27,4
Id.	Température rouge-blanc ; maximum du fourneau....................	+	—	5	505,0	518,2	13,2

Dans chaque expérience, on a commencé à mesurer la résistance quand le fourneau était au rouge et bien en feu; mais la température n'étant pas au maximum, on a laissé continuer le feu, la température s'est élevée, et on a mesuré successivement les résistances, la température croissant et facilitant le passage de l'électricité au travers du gaz.

Les nombres de la septième colonne ont été obtenus en plaçant un arc métallique en EE′, *fig.* 1, ainsi que cela a été déjà dit; alors la résistance des gaz est la différence des nombres de la septième et de la sixième colonne. On a mis les nombres qui l'expriment à la huitième colonne. On voit, d'*après la manière dont ils décroissent à mesure que la température s'élève, que la résistance au passage de l'électricité diminue quand on chauffe davantage*. Ce fait est également mis en évidence, ainsi que nous l'avons dit, par la déviation de l'aiguille aimantée, qui augmente à mesure que la température s'élève, mais lorsqu'on a soin de ne pas déplacer le fil du rhéostat.

Cette propriété de l'air chaud, de transmettre l'électricité à faible tension, est générale pour tous les gaz; en opérant avec l'oxygène, l'acide carbonique, l'azote, le chlore, l'hydrogène, enfin avec un gaz quelconque, on observe des effets analogues, mais seulement plus ou moins forts, suivant leur nature.

Quand on opère à l'aide du fil de platine disposé comme le représente la *fig.* 2, et que le courant circule au travers du gaz échauffé, on peut faire communiquer le fil intérieur *ab* avec le pôle positif du couple ou de la pile, ou bien avec le pôle négatif. Cette circonstance n'est pas indifférente. Pour examiner ce qui se passe ainsi lors du renversement de courant, il ne faut pas changer le sens du courant avec le commutateur H, *fig.* 1, mais bien avec E′EF′F, afin que l'aiguille du galvanomètre soit toujours déviée du même côté. Cette précaution est indispensable, comme je m'en suis assuré. Quand le fourneau est bien en feu, et que l'on

fait ainsi passer alternativement le même courant dans un sens ou dans l'autre, au travers du gaz chaud, on trouve une différence d'effet indiquant que la déviation est plus forte lorsque le fil est positif et le tube de platine négatif, que lorsque l'inverse a lieu.

Je rapporterai les résultats suivants obtenus en faisant usage d'un ou deux couples de Bunsen :

GAZ contenus dans le tube.	NOMBRE DE COUPLES.	ÉTAT ÉLECTRIQUE		DÉVIATION du galvanomètre.
		de la tige ou du fil de platine intérieure.	du tube de platine.	
Air	2 couples.	+	—	8°,3
Id	Id.	—	+	7,75
Id	Id.	+	—	13,10
Id	Id.	—	+	10,00
Air	1 couple.	+	—	10,00
Id	Id.	—	+	2,25
Id	2 couples.	+	—	10,00
Id	Id.	—	+	4,8
Hydrogène	1 couple.	+	—	16,00
Id	Id.	—	+	7,00

Il y a donc toujours une différence indiquant que la condition la plus favorable au passage de l'électricité est celle dans laquelle le conducteur négatif a le plus d'étendue. On sait que l'on observe un effet du même genre lors de la transmission des courants dans les liquides.

Il y a une assez grande difficulté à maintenir la température constante et élevée pendant un certain temps; en opérant à l'aide d'observations croisées et assez rapidement, on peut prendre cependant des moyennes entre les observations.

On voit, d'après le tableau précédent, que la différence

entre les effets obtenus est plus grande quand la tension électrique est moindre; elle semble devenir plus faible à mesure que la température s'élève; mais elle disparaît complétement quand on diminue beaucoup la pression du gaz intérieur : alors, comme on le verra plus loin, l'action est la même, quel que soit le sens du courant.

Je dois rappeler encore ici que, dans ces dernières expériences, le fil ou la tige intérieure est seule isolée; puisque quand le fourneau est en feu, quelque soin que l'on ait pris de l'isoler, il est toujours en relation avec le sol et les objets environnants dans la pièce où l'on opère.

Un tube de fer a présenté les mêmes effets que le grand tube de platine; mais de petits tubes de platine chauffés à l'aide de lampes à alcool et traversés par des fils, d'après une disposition analogue à celle qui est représentée *fig.* 2, ont donné de faibles effets, et trop irréguliers pour que je puisse les rapporter ici; encore était-on obligé de faire usage de piles de 30 à 40 éléments pour avoir des déviations appréciables : cela tient probablement à ce que la température était moins élevée que précédemment. J'ai donc renoncé à leur emploi, ainsi qu'à celui de fils de diverses natures, en or, en fer, etc., pour employer exclusivement du platine et opérer dans un fourneau bien alimenté de charbon et de coke.

La différence d'action citée plus haut étant uniquement due aux dimensions différentes des électrodes, elle doit entièrement disparaître en plaçant dans un tube horizontal deux fils de platine parallèles et isolés *ab*, *a'b'*, *fig.* 3, et attachant chacun d'eux à un des pôles, puis élevant la température au rouge : alors, en changeant le sens du courant et rendant chaque fil alternativement positif ou négatif, on doit avoir la même déviation dans le galvanomètre. C'est, en effet, ce que l'on observe, et il n'y a plus aucune différence lors du renversement du courant.

Malgré cela, après avoir constaté le fait fondamental du

passage de l'électricité voltaïque au travers des gaz chauds, entre deux fils de platine bien isolés, j'ai employé de préférence le tube de platine et la tige intérieure, surtout à cause de la facilité des expériences lorsqu'on opère avec différents gaz et qu'on fait varier leur pression.

Je dirai ici, pour ne pas revenir sur l'emploi des deux fils parallèles, que l'on a pu évaluer, d'après le procédé décrit plus haut et à l'aide du rhéostat à colonne liquide, en tenant compte du diamètre des fils et de leurs distances respectives ($0^c,5$), *que la résistance de l'air chauffé au rouge dépasse* 30 *mille fois celle de l'eau contenant* $\frac{1}{2}$ *dix-millième de sulfate de cuivre en dissolution*. Mais je ne donne ce nombre que pour montrer entre quelles limites sont comprises les résistances étudiées dans ce travail, car, en réalité, il faudrait examiner, ainsi que je le ferai plus tard, quelle est la résistance au passage de l'électricité des solides dans les gaz.

Influence de l'intensité des courants électriques sur la résistance des gaz.

Le procédé dont on a fait usage permet de déterminer facilement la résistance d'un gaz relative à diverses intensités électriques. Supposons, en effet, que l'extrémité T′ du fil de platine TT′ du rhéostat, *fig.* 1, se trouve au bas du tube; la longueur de la colonne liquide introduite dans le circuit étant fort petite, la déviation de l'aiguille aimantée du galvanomètre sera plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, que si le fil TT′ était au haut de sa course. Si donc, au moment où le fourneau est bien en feu, et où la température paraît ne pas varier rapidement, on fait mouvoir le fil TT′ de façon à amener successivement l'aiguille du galvanomètre à divers degrés, 25, 20, 15, etc., puis qu'on note la position de ce fil dans le tube divisé lors de ces déviations, il suffira ensuite de fermer le circuit en EE′, et de faire mouvoir de nouveau le fil dans le rhéostat jusqu'à ce qu'on soit

arrivé successivement aux mêmes déviations du galvanomètre pour pouvoir en déduire, par différence, les résistances du gaz, à la même température pour ces différentes intensités; on se sert donc de la même pile dans une même série d'expériences, et les déviations du galvanomètre indiquent les intensités électriques correspondantes.

Il est à regretter seulement que les températures si élevées dont on a besoin dans ces recherches, ne permettent pas de maintenir pendant longtemps les gaz à une température constante. Quels que soient les soins avec lesquels on opère, on trouve toujours, d'après la diminution de résistance du gaz, que la température va sans cesse en croissant jusqu'au maximum qui, une fois atteint, ne dure qu'un instant assez court; ensuite la température baisse rapidement.

Pour obtenir des résultats comparables, il faut donc, quand le feu est bien allumé, opérer aussi rapidement que possible et faire des observations croisées. On a obtenu, de cette manière, les résultats consignés dans les deux premières séries d'expériences citées ci-après; la troisième série a été faite en garnissant successivement le fourneau de la même manière, et prenant la résistance du gaz au moment où la température du fourneau est la plus élevée. On a donc chauffé autant de fois le fourneau qu'il y a eu de déterminations.

(Les résistances sont exprimées en divisions du rhéostat, comme précédemment.)

OBSERVATIONS.	DÉVIATION du galvanomètre.	RÉSISTANCE en employant 1 couple.		RÉSISTANCE en employant 2 couples.	
		Première expérience	Deuxième expérience	Première expérience	Deuxième expérience
1°. Appareil disposé comme l'indique la *fig.* 2. Air chauffé au rouge. Grands couples de Bunsen. Liquide du rhéostat (eau et 1/2 dix-millième de sulfate de cuivre).	11°	152,6	"	"	"
	10	151,6	105,1	194,0	120,0
	8	122,4	96,5	102,2	135,0
	6	150,1	112,0	213,7	307,0
	5	"	103,5	"	"

OBSERVATIONS.	DÉVIATION du galvanomètre.	RÉSISTANCE en employant 40 coupl.		RÉSISTANCE en employant 20 couples.	RÉSISTANCE en employant 10 couples.
		Première expérience	Deuxième expérience		
2°. Appareil disposé comme l'indique la *fig.* 2. Air chauffé au rouge. Pile à auges chargée avec de l'eau saturée de sel marin. Liquide du rhéostat (eau et 1/2 dix-millième de sulfate de cuivre).	30°	298,1	290,2	"	"
	25	351,7	347,4	"	"
	20	416,2	414,0	"	"
	15	571,2	573,5	292,0	"
	10	"	"	373,8	149,5
	6	"	"	"	229,0

OBSERVATIONS.	NOMBRE des couples dans chaque expérience.	DÉVIATION du galvanomètre.	RÉSISTANCE de l'air à la température maximum du fourneau.
3°. Air chauffé au rouge. Petits couples à courant constant. (Sulfate de cuivre, cuivre, eau acidulée, zinc amalgamé). Liquide du rhéostat (eau avec 1/10 000 de sulfate de cuivre).	1	5°	262,3
	2	8	234,5
	4	15	132,0
	6	25	81,0

On voit, d'après ces résultats, qu'avec un couple la résistance de l'air à la température rouge varie peu avec l'intensité du courant entre les limites des expériences. En employant deux ou plusieurs couples, au contraire, la résistance diminue avec l'intensité du courant, et cette propriété que possède l'électricité de traverser plus facilement l'air quand l'intensité du courant est plus grande, est surtout appréciable dans la seconde série où l'on a fait usage de 10, 20 et 40 éléments.

Doit-on conclure de là que la résistance propre du gaz est en réalité variable avec l'intensité électrique, ou bien faut-il admettre que la résistance au passage des électrodes dans le gaz est variable avec l'intensité du courant et influe sur les résultats obtenus, ainsi que cela a lieu lors du passage de l'électricité dans les liquides? Je serais assez disposé à admettre cette dernière explication, surtout en remarquant qu'avec un couple la résistance du système varie peu quand l'intensité électrique change. Il est donc nécessaire d'opérer, comme je l'ai dit plus haut, à l'aide de deux fils métalliques qu'on éloignerait l'un de l'autre, de façon à faire varier la longueur de la colonne gazeuse soumise à l'expérience, en même temps qu'on ferait varier la longueur de la colonne liquide du rhéostat. C'est ce que je compte faire dans la suite de ces recherches.

La seconde série de déterminations expérimentales met encore en évidence un fait assez curieux : c'est que pour la même intensité électrique, la résistance de l'air chauffé au rouge est d'autant plus grande que le nombre des éléments de la pile est aussi plus grand; car, pour 15 degrés de déviation, la résistance est représentée par 572 quand on emploie 40 éléments de la pile à auge, tandis qu'elle n'est que 292 quand on ne fait usage que de 20 couples. De même, pour une intensité électrique donnant une déviation de 10 degrés au galvanomètre, la résistance est 373,8 quand on opère avec 20 couples, et 149,5 quand on n'emploie

que 10 éléments. Ainsi, d'après cela, avec 1 couple la résistance serait moindre, toutes choses égales d'ailleurs. Je dois ajouter ici, que dans la comparaison des résistances des gaz, je n'ai pu avoir de résultats comparables qu'en faisant usage d'un seul couple voltaïque.

D'où provient cette différence, à intensité électrique égale, quand on emploie plus ou moins d'éléments pour produire le courant électrique? N'ayant pu m'en rendre compte d'une manière satisfaisante, je me suis borné à la constater.

Influence de la force élastique des gaz sur leur résistance au passage de l'électricité voltaïque.

Il n'y a que peu de changements à faire subir à l'appareil représenté *fig.* 1, pour pouvoir étudier l'influence de la force élastique du gaz sur la résistance qu'il oppose à la transmission des courants électriques. Il suffit de placer un petit robinet au tube f permettant de fermer ce tube une fois le gaz introduit, et de substituer au tube f' un tube communiquant à une machine pneumatique.

Lorsqu'on raréfie ainsi l'air ou le gaz contenu dans le tube de platine, on voit, toutes choses égales d'ailleurs, la résistance devenir moindre, c'est-à-dire que l'électricité passe plus aisément entre la tige de platine intérieure et le tube de platine. On peut s'en convaincre facilement en portant le tube à la température rouge, puis raréfiant le gaz dans ce tube, et examinant la déviation de l'aiguille aimantée sans changer la position du fil de platine dans le rhéostat. On a ainsi obtenu :

OBSERVATIONS.	GAZ CONTENU dans le tube AB.	NOMBRE de couples.	FORCE ÉLASTIQUE du gaz en colonne de mercure.	ÉTAT ÉLECTRIQUE de la tige *ab*.	ÉTAT ÉLECTRIQUE du tube AB.	DÉVIATION du galvanomètre.
1°. Le manomètre de la machine pneumatique s'arrête à 2 millimètres lorsqu'on fait le vide.	Air à la température rouge-blanc.	1 couple de Bunsen....	Ordin. (760mm).	—	+	2°,5
			162mm	—	+	10,0
			95	—	+	14,0
	On fait rentrer l'air.		2	—	+	49,0
			Ordinaire.	—	+	1,0
2°.	Air à la températ. rouge-blanc.	1 couple.....	Ordinaire.	+	—	21,0
			135mm	+	—	28,0
			54	+	—	72,0
	La températ. avait augmenté.		2	+	—	on atteint 90°
			Ordinaire.	+	—	27,2
3°. Dans cette série d'observations on s'est servi d'un autre galvanomètre moins sensible que celui qui a été employé habituellement.	Air à la températ. rouge-blanc.	Pile à auge de 40 éléments.	Ordinaire.	+	—	2,1
			135mm	+	—	6,0
			54	+	—	9,5
			27	+	—	14,0
	On fait rentrer l'air.		2	+	—	37,5
			Ordinaire.	+	—	1,0

On voit qu'à mesure que l'on diminue la pression, la température restant la même, la résistance du gaz diminue, puisque l'intensité du courant devient plus grande. De même, si l'on comprime un peu l'air dans le tube AB, mais de manière à ne pas chasser les bouchons A et B en dehors par excès de pression, on voit la déviation de l'aiguille diminuer, ce qui indique une augmentation de résistance.

Dans ce tableau, on reconnaît également qu'après avoir fait le vide, en laissant rentrer l'air, la déviation de l'aiguille aimantée est un peu différente de ce qu'elle était au commencement de l'expérience; cet effet est dû à l'impossibilité où l'on est de maintenir la température constante pendant toute la durée de l'opération.

La pression 2 millimètres de mercure, indiquée dans ces recherches, correspond à la raréfaction la plus grande que la machine employée ait pu donner.

Les résultats suivants indiquant les résistances de l'air chaud à des pressions différentes, conduisent à la même conclusion:

OBSERVATIONS.	NOMBRE de couples.	FORCE ÉLASTIQUE du gaz.	ÉTAT ÉLECTRIQUE		DÉVIATION de l'aiguille aimantée.	RÉSISTANCE de l'air chaud.
			de la tige *ab*.	du tube AB.		
Air à la temp. rouge.	1	Pression ord.	+	—	25°	20°,9
Id.	1	137mm,0	+	—	25	7,1
Id.	1	40mm,5	+	—	25	4,8
Id.	1	2mm,0	+	—	25	3,8

On doit remarquer, toutefois, que dans le vide de la machine pneumatique où il existe du gaz dans un grand état de raréfaction, il y a encore une résistance bien appréciable entre les deux électrodes de platine, laquelle dans ces con-

ditions est supérieure au $\frac{1}{10}$ de la résistance que présente l'air à la pression ordinaire.

La diminution de pression seule ne suffit pas pour permettre au courant électrique de circuler entre la tige et le tube de platine, car à la température ordinaire et même au-dessous de la température rouge, on a beau faire le vide dans le tube AB, l'aiguille aimantée n'est pas déviée et le courant ne passe pas dans le circuit. On sait, en effet, depuis longtemps que, *dans le vide, à la température ordinaire, si l'électricité statique peut donner des aigrettes, le courant d'un ou plusieurs couples ne peut passer*. Lorsqu'un grand nombre de couples donnent un arc voltaïque à travers l'air, c'est en vertu d'un excès de tension que la première décharge a lieu entre les pôles, et que l'arc peut ensuite s'établir; ainsi cela est en dehors des effets que l'on étudie dans ce travail.

D'après ce que l'on a vu plus haut, ce n'est guère qu'à la température rouge naissant que les gaz commencent à livrer passage aux courants électriques; du moment qu'on atteint ce terme, alors la diminution de pression indique immédiatement une augmentation dans la déviation de l'aiguille aimantée, et manifeste des effets analogues à ceux qui sont rapportés dans le tableau de la page précédente.

On peut même utiliser la raréfaction des gaz pour connaître plus facilement quelle est la température à laquelle l'électricité voltaïque commence à les traverser. Il suffit de disposer les appareils comme cela a déjà été dit, puis d'allumer le fourneau après avoir fait le vide autant que possible dans le tube de platine AB. L'aiguille du galvanomètre reste au zéro, jusqu'à ce que la température ait atteint à peu près le rouge naissant; mais à partir de ce moment elle se dévie et indique le passage de l'électricité entre la tige et le tube de platine. Ainsi, au-dessous de la température rouge, il n'y a pas de différence appréciable entre un gaz raréfié et un gaz à la pression ordinaire, et les courants électriques

ne les traversent pas; mais au-dessus de cette limite, les différences commencent à se manifester.

Les gaz offrent des résistances différentes au passage des courants électriques, comme on le verra bientôt; mais si on les raréfie, ils présentent tous une diminution de résistance, et quand on est arrivé à une force élastique très-faible, au vide de la machine pneumatique, ces résistances paraissent être les mêmes.

On pourrait être induit en erreur par suite d'actions qui se produisent, surtout en faisant usage de gaz hydrogène; ce gaz est absorbé à la température rouge par le platine, et quand il a circulé dans le tube AB, il faut faire le vide à plusieurs reprises pour être certain qu'il n'en reste plus dans ce tube. Du reste, je reviendrai sur ce sujet.

Quand on opère dans l'air ou dans les gaz raréfiés, on observe encore d'autres effets curieux qu'il ne faut pas omettre de signaler ici. D'abord, la différence des dimensions des deux électrodes, tube en platine AB et tige *ab*, ne donne plus lieu à une différence d'action quand on change le sens du courant lorsque le vide est fait dans le tube de platine; du moins, la déviation du galvanomètre reste la même, que la tige intérieure soit positive ou négative.

Enfin la résistance de l'espace contenant le gaz raréfié dépend de l'intensité du courant électrique, de sorte que, même avec 1 couple, alors que la résistance dans l'air à la pression ordinaire varie peu quand l'intensité du courant change dans les limites des expériences, la résistance dans l'air raréfié à la même température est bien différente. On en jugera d'après les résultats cités ci-après : on a employé 1 couple de Bunsen, et l'eau du rhéostat contenait $\frac{1}{2}$ dix-millième de sulfate de cuivre.

AIR RARÉFIÉ dans le tube de platine.	DÉVIATION du galvanomètre.	RÉSISTANCE de l'air raréfié.
2 millimètres de pression.....	25°	4,0
Id......................	20	7,9
Id......................	10	14,4
Id......................	5	17,6

L'expérience a été conduite assez rapidement pour éviter, autant que possible, les variations de température pendant toute sa durée.

Comparaison des effets dus aux différents gaz.

Les divers gaz donnent lieu à des effets différents lorsqu'ils remplissent le tube AB, et que le même courant électrique vient se présenter pour traverser l'espace qui sépare la tige de platine *ab* du tube. Mais les résultats exposés précédemment montrent combien la comparaison de leurs résistances doit être difficile, puisque non-seulement la résistance d'un gaz varie avec sa température et sa force élastique, mais encore avec l'intensité du courant électrique qui le traverse. On a bien vu qu'à la pression ordinaire, en employant un couple, si l'on maintient la température sensiblement au même degré, la résistance ne paraît plus dépendre de l'intensité du courant; mais lorsqu'on diminue la pression du gaz, même avec un couple, l'influence de l'intensité électrique devient manifeste.

Il serait nécessaire, comme on l'a déjà dit, que l'on pût éliminer la résistance au passage des électrodes dans les gaz, et avoir la résistance propre de ces derniers. On pourrait peut-être y parvenir, ainsi que je l'ai indiqué, et comme je compte le faire en poursuivant ces recherches. Néanmoins, il était important d'examiner quels étaient les effets résultant de la présence de différents gaz dans les appareils disposés pour ces premières expériences, c'est-à-dire com-

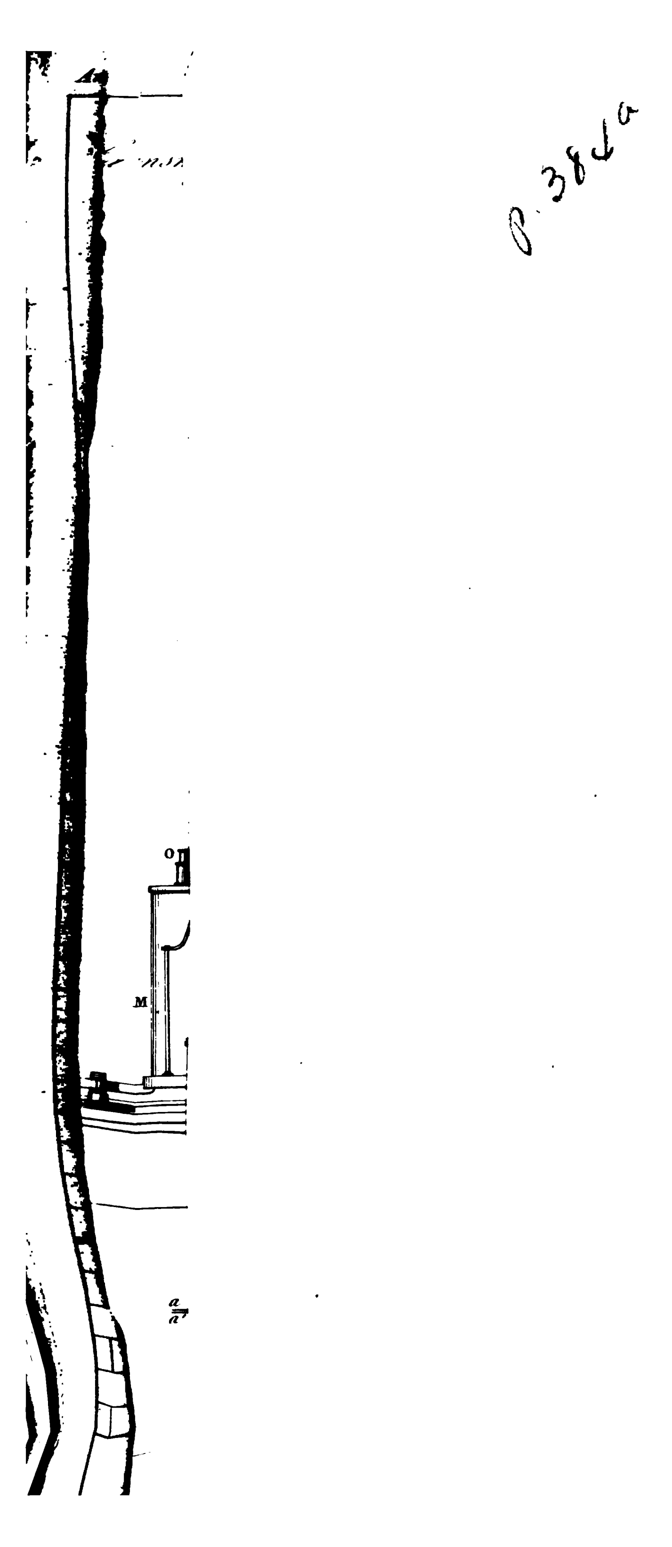
ment varient les résistances des gaz entre deux électrodes en platine.

Les températures élevées dont on a besoin ne pouvant pas se maintenir constantes pendant quelque temps, je me suis servi des deux procédés suivants pour effectuer la comparaison des résultats donnés par les gaz : le premier consiste à faire des observations croisées; il suffit pour cela de faire parcourir le tube AB successivement par un courant de gaz soumis à l'expérience et par l'air, à diverses reprises, pendant tout le cours de l'expérience. Le second procédé donne l'effet maximum que l'on obtient en garnissant le fourneau de charbon de bois mélangé de coke, de la même manière, dans deux expériences consécutives : la première expérience faite quand un courant de gaz circule dans le tube AB, la seconde quand un courant d'air le remplace. Ce dernier procédé suppose que la température atteint le même degré dans les deux expériences; cela n'est pas rigoureusement exact, mais les résultats obtenus de cette manière, surtout en répétant plusieurs fois les expériences, sont assez d'accord avec ceux que donnent les observations croisées.

Dans ces recherches, il faut se mettre en garde contre les effets de condensation qui peuvent avoir lieu lorsqu'un gaz circule dans le tube de platine, surtout si l'on opère avec l'hydrogène, ainsi qu'on l'a vu plus haut; car, en substituant un autre gaz, il y a, pendant quelques instants, une émission de gaz primitivement condensé qui influe sur les résultats. Il suffit de prolonger le passage du second gaz pour se garantir de ces effets.

Il est également indispensable, si l'on opère à l'aide d'un courant continu de gaz dans le tube AB, que ce courant soit fort lent, afin de ne pas refroidir l'intérieur du tube, mais suffisant pour maintenir à l'état de pureté le milieu gazeux traversé par l'électricité.

Si l'on veut seulement observer les différences produites par les gaz à la pression de l'atmosphère, on peut se borner


O
M



à examiner les déviations de l'aiguille aimantée du galvanomètre, en maintenant le rhéostat au même point, ou même en l'enlevant du circuit. C'est ainsi qu'ont été obtenus les résultats consignés dans les tableaux I, II, III et IV annexés à ce Mémoire.

L'inspection de ces tableaux montre bien nettement que l'hydrogène et l'oxygène offrent moins de résistance au passage des courants électriques que l'air atmosphérique. L'azote semble avoir une résistance un peu supérieure à celle de l'air, tableau n° III; l'oxygène que l'air renferme peut expliquer cette différence d'effets.

L'acide carbonique, au contraire, transmet plus difficilement les courants électriques que l'air atmosphérique.

On ne peut attribuer à la différence de densité seule les effets que l'on observe, attendu que si l'hydrogène se trouve, parmi le gaz, avoir la moindre résistance, l'oxygène vient après lui, et précède l'air, quoique pesant plus, à volume égal; en outre, d'après ce que nous verrons plus loin, le chlore, qui est plus dense que l'acide carbonique, transmet l'électricité plus facilement que lui, puisqu'il a même une résistance moindre que celle de l'air atmosphérique.

Je ferai remarquer, à l'occasion de ces expériences, qu'avec l'oxygène, tableau n° I, j'ai cru observer qu'en rendant la tige de platine *ab* négative, le courant était plus fort que lorsqu'elle était positive, ce qui est l'inverse de ce que les autres gaz ont présenté. Quoique la différence soit faible, cet effet indiquerait peût-être une action de la part de l'oxygène sur le platine à une température élevée. En outre, on peut voir, dans le tableau n° IV, qu'en employant une tige de fer à la place de la tige de platine *ab*, l'hydrogène a présenté une action plus faible que dans les expériences précédentes. J'ai attribué ce résultat à ce que la tige de fer avait été oxydée primitivement, et à ce que l'hydrogène réduisait l'oxyde de fer à la température rouge. Ces effets me

semblent démontrer l'influence de la nature des électrodes sur la transmission des courants électriques au travers des gaz.

Il était nécessaire de ne pas s'en tenir aux déviations du galvanomètre, et de déterminer la résistance dans chaque circonstance. Ce motif m'a engagé à prendre d'abord pour exemples deux gaz, l'*hydrogène* et l'*acide carbonique*, l'un transmettant l'électricité plus facilement, l'autre moins bien que l'air, et à les comparer dans les différentes conditions des expériences à ce dernier gaz.

Gaz acide carbonique et air.

Les tableaux n^os^ V et VI sont relatifs à la comparaison des résistances de ces deux gaz, en employant des intensités électriques diverses, et en opérant à des températures différentes.

L'examen des nombres qui expriment ces résistances déterminées par rapport à des longueurs de la colonne liquide du rhéostat, conduit à plusieurs conséquences :

Il est évident d'abord, tableau n° V, que, dans ces deux gaz, à température égale, les effets ne varient pas de la même manière avec l'intensité du courant électrique, puisque les résistances de l'air pour les déviations 20 et 25 degrés du galvanomètre sont 643,5 et 425,5, dont le rapport est 1,53, tandis que les résistances de l'acide carbonique dans les mêmes conditions sont exprimées par les nombres 774,0 et 537,1, dont le rapport est 1,44. Si l'on joint à cette différence dans les variations de la résistance les changements non moins grands que l'on trouve quand on opère à des températures plus ou moins élevées, on comprendra facilement que les rapports des résistances à la transmission de l'électricité au travers des deux gaz ne peuvent être exprimés par un nombre constant. La première série du tableau n° VI donne, pour le rapport des résistances de l'acide carbonique et de l'air :

A la températ. la plus élevée que peut donner le fourneau.

$$\frac{519,1}{287,6} = 1,81$$

A une température inférieure.

$$\frac{800}{355,9} = 2,25$$

Cette différence iudique que, plus la température est élevée, plus l'action des différents gaz tend à devenir égale.

On peut résumer comme il suit les rapports des résistances de l'acide carbonique et de l'air (*voir* les tableaux V et VI), entre deux électrodes en platine ; ces gaz sont pris à la pression ordinaire de l'atmosphère, et à la température rouge la plus élevée que puisse donner le fourneau alimenté par un mélange de charbon de bois et de coke :

NOMBRE DE COUPLES dont on a fait usage.	DÉVIATION de l'aiguille du galvanomètre.	RAPPORT DES RÉSISTANCES de l'acide carbonique et de l'air à la température maximum du fourneau.
1 couple.	4°	2,10
2 couples	5	2,02
2 couples.	6	1,89
2 couples.	6	1,53
2 couples.	10	1,73
6 couples.	9	1,66
40 couples.	20	1,22
40 couples.	25	1,28

On voit que le rapport des résistances de l'acide carbonique et de l'air peut varier de 1,2 à 2.

Hydrogène et air.

La résistance du gaz hydrogène depuis la température rouge cerise jusqu'à la plus haute température du fourneau va en croissant avec une grande rapidité ; mais n'ayant pas eu le moyen de mesurer des températures aussi élevées, je n'ai pu, jusqu'ici, comparer d'une manière précise les résistances depuis l'instant où le courant circule dans les

gaz, jusqu'au moment où l'on atteint la température la plus élevée du fourneau. Je me suis borné à comparer les effets donnés par l'hydrogène et par l'air, avec un seul couple, lorsque le fourneau donne toute sa chaleur. Le tableau n° VII, annexé à ce travail, contient le détail des expériences.

On trouve, en résumé, à la température maximum du fourneau et à la pression de l'atmosphère :

OBSERVATIONS.	NOMBRES de couples employés	RAPPORT des résistances de l'hydrogène et de l'air	
		par les moyennes à diverses intensités électriq.	par les minima de résistance.
1re série d'observations.	1 couple.	0,37	0,49
2e série d'observations.	1 couple.	0,37	0,36

Si l'on abaisse la pression des deux gaz, l'air diminue alors plus rapidement de résistance, toutes choses égales d'ailleurs, que l'hydrogène, et dans les deux gaz raréfiés les résistances deviennent presque égales.

On peut s'en convaincre en examinant les résultats consignés dans le tableau n° VIII. On voit qu'en raréfiant l'air et l'hydrogène, lorsqu'on arrive à la pression de 2 ou 3 millimètres, c'est-à-dire au vide de la machine pneumatique, les déviations de l'aiguille aimantée du galvanomètre sont les mêmes, si l'on a égard, bien entendu, aux variations de température du fourneau pendant le cours d'une expérience. Il n'est pas même nécessaire de raréfier autant les gaz, pour arriver à ce qu'ils présentent sensiblement les mêmes effets ; lorsque leur pression est de 1 ou 2 centimètres de mercure, on se trouve encore dans les mêmes conditions.

Il est évident, d'après le tableau n° VIII, que dans ces gaz raréfiés entre les électrodes en platine, il y a encore une résistance bien manifeste, puisque si l'on fait toucher les

deux électrodes afin de mettre le gaz ou le milieu échauffé hors du circuit, on a 25 degrés de déviation dans le galvanomètre, tandis que lorsqu'on raréfie le gaz autant que possible, la déviation est seulement de 21°,5.

Oxygène et air.

L'oxygène offre moins de résistance que l'air, ainsi qu'on l'a vu page 385; mais j'ai déjà fait remarquer que les effets ont paru plus irréguliers en faisant usage de l'oxygène qu'en employant les autres gaz. On peut voir également, dans le tableau n° IX, que les résistances de l'air sont représentées par des nombres peu différents, on peut même dire égaux, vu les difficultés de ces expériences (1re série, 440 et 432; 2e série, 374 et 382); tandis que les résistances de l'oxygène sont différentes (1re série, 335 et 181; 2e série, 300 et 253). Cet effet doit-il être attribué à une action du gaz sur le platine? Je n'ai pu le démontrer jusqu'ici.

Les rapports déduits de ces nombres sont :

OBSERVATIONS.	NOMBRES de couples employés	RAPPORT des résistances de l'oxygène et de l'air	
		par les moyennes à diverses intensités électriq.	par les minima de résistance.
1re série d'observations....	2 coupl.	0,59	0,42
2e série d'observations....	2 coupl.	0,73	0,66

Je compte m'occuper particulièrement de l'oxygène dans la suite de ces recherches; car on sait que jusqu'à présent, c'est le seul gaz que j'aie trouvé magnétique ou attirable aux aimants.

Autres gaz.

J'ai fait usage de plusieurs autres gaz, mais ils ne m'ont pas présenté des effets bien différents de ceux de l'air. Je

citerai néanmoins le résumé des observations faites à la température maximum du fourneau.

Hydrogène protocarboné. — Résultats très-variables, à cause de la décomposition qui a lieu à la température rouge. L'électricité le traverse plus facilement que l'air; et il présente des effets qui se rapprochent beaucoup de ceux de l'hydrogène.

Le rapport des résistances de ce gaz et de l'air dans quatre séries d'expériences, a varié de 0,20 à 0,32. Le dépôt de charbon qui se forme sur les électrodes fait croire que c'est en partie à l'hydrogène rendu libre qu'est due la résistance que l'on mesure.

Chlore. — Moins résistant que l'air. A la température la plus haute du fourneau et avec un couple, le rapport de sa résistance à celle de l'air a été trouvé de 0,91.

Azote et *protoxyde d'azote.* — Ces gaz donnent des effets très-peu différents de ceux de l'air. Pour le protoxyde d'azote, on peut admettre à la température maximum du fourneau la même résistance que celle de l'air; pour l'azote, comme on l'a vu tableau n° I, la résistance est un peu plus grande que celle de l'air; peut-être la différence d'action avec ce dernier est-elle due à la présence de l'oxygène.

Vapeur d'eau. — Les résultats auxquels j'ai été conduit sont trop irréguliers pour que je rapporte ici les nombres qui expriment la résistance de la vapeur d'eau. Il est fort difficile de se garantir de sa condensation dans les parties de l'appareil qui sont moins échauffées, surtout vers les extrémités A et B du tube de platine, et alors la conductibilité peut s'établir à l'aide de l'eau ainsi condensée. Peut-être l'irrégularité provient-elle de la décomposition de la vapeur d'eau par le platine incandescent? En tout cas, il m'a semblé que la vapeur d'eau avait une résistance plus grande que celle de l'air. Je fais, bien entendu, toute réserve à ce sujet, d'après les motifs dont je viens de parler.

Résumé et conclusions.

Les résultats qui sont exposés dans ce travail, mettent bien en évidence la propriété que possèdent les gaz de livrer passage aux courants électriques lorsqu'ils environnent des électrodes métalliques parfaitement isolées et que leur température est suffisamment élevée. Les gaz acquièrent cette faculté à la température rouge naissant, et à partir de cette limite, ils transmettent d'autant mieux l'électricité que leur température s'élève plus haut; ils livrent alors passage même aux plus faibles courants électriques que l'on puisse produire à l'aide d'un couple de petite dimension.

Cette propriété est générale à tous les fluides aériformes. En opérant avec l'hydrogène, l'oxygène, l'acide carbonique, l'azote, le chlore, la vapeur d'eau, etc., comme avec l'air, on observe des effets analogues, mais plus ou moins marqués suivant leur nature.

La chaleur agit dans le même sens sur chacun d'eux, et inégalement; à mesure que l'on chauffe les gaz davantage, les rapports des nombres qui expriment leur résistance au passage des courants, tendent sans cesse à se rapprocher de l'unité.

Les dimensions relatives des électrodes en platine qui servent à transmettre les courants électriques au travers des gaz ont une influence telle, que la proportion d'électricité qui passe est plus grande quand on augmente la surface de l'électrode négative. On observe un effet du même genre lors du passage de l'électricité dans les liquides.

La résistance d'un gaz à la transmission de l'électricité varie avec le nombre de couples de la pile et avec l'intensité du courant électrique qui le traverse. Les résultats rapportés dans le Mémoire indiquent les limites de ces variations.

Au-dessous de la température rouge, il n'y a pas de différence appréciable entre un gaz raréfié et un gaz à la pres-

sion ordinaire; l'électricité ne peut cheminer entre les électrodes métalliques isolées qui s'y trouvent plongées : au-dessus de cette limite, les différences commencent à se manifester, et le gaz dilaté transmet toujours mieux l'électricité.

Lorsqu'on diminue la force élastique de l'air ou d'un gaz porté à la température rouge, sa résistance diminue, et une fois arrivé au plus haut degré de raréfaction que puisse produire la machine pneumatique, le milieu gazeux aussi raréfié atteint son minimum de résistance, qui néanmoins est encore facilement appréciable. La diminution de force élastique dans chaque gaz à égalité de température, rend leur résistance de moins en moins différente l'une de l'autre; et quand on arrive à une faible pression de 3 ou 4 millimètres de mercure (au vide de la machine pneumatique), tous les gaz raréfiés transmettent également bien les courants électriques.

Ainsi la chaleur agit dans le même sens que la diminution de pression, pour donner aux gaz des pouvoirs conducteurs de moins en moins différents. Mais néanmoins elle a une action propre bien évidente, puisque à la température ordinaire, dans le vide le plus parfait que puissent produire les machines pneumatiques, il n'y a pas de transmission électrique appréciable; tandis qu'à la température rouge, l'électricité peut traverser un gaz, même quand il est condensé, alors que la masse soumise à l'expérience est plus grande.

Il est aisé de comprendre combien la comparaison des résistances des gaz est complexe, puisque ces résistances varient avec la température, la pression et l'intensité du courant qui passe dans le circuit; en outre, les résultats sont influencés par la nature des métaux qui servent à transmettre l'électricité dans les gaz, et il serait nécessaire d'éliminer la résistance au passage des électrodes, afin d'avoir l'action propre des gaz, ainsi que cela est indiqué dans le

Mémoire. Ne pouvant donner dans ce résumé les nombres relatifs aux différentes conditions des expériences, je me borne à citer, par ordre de résistance, les gaz qui ont servi aux observations faites à la température rouge-blanc et à la pression de l'atmosphère lorsque les électrodes sont en platine, ainsi que les limites entre lesquelles ils sont compris (la résistance de l'air prise pour unité) :

Hydrogène (la résistance est comprise entre 0,3 et 0,4 de celle de l'air, suivant les circonstances des expériences);

Hydrogène protocarboné;

Oxygène (la résistance est comprise entre 0,4 et 0,7);

Chlore (la résistance ne dépasse pas 0,92);

Protoxyde d'azote }
Azote.......... } peu différente de celle de l'air;

Acide carbonique (résistance comprise entre 1,2 et 2).

Je viens d'indiquer les conclusions auxquelles ces recherches m'ont conduit; mais il est fort important pour la physique moléculaire de savoir comment cette transmission des courants électriques au travers des gaz peut s'opérer. J'ai voulu, avant de faire connaître les motifs qui m'ont porté à adopter l'hypothèse de la propagation de l'électricité par conductibilité moléculaire dans les gaz échauffés, exposer les différents résultats obtenus en dehors de toute théorie, afin que l'on puisse mieux juger de l'état de la question.

L'électricité ne peut traverser un milieu gazeux que *par la conductibilité des particules fluides*, ou *à l'aide de décharges*. Dans le premier cas, la résistance des gaz à la transmission des courants est toute physique et analogue à celle que les métaux et les corps conducteurs opposent au passage de l'électricité. Dans le second cas, cette résistance est, en quelque sorte, mécanique et provient de ce que les molécules gazeuses font obstacle aux décharges électriques.

Il semble, de prime abord, que les résultats des observations soient difficiles à interpréter dans l'hypothèse de la transmission par conductibilité. En effet, dans l'état actuel de nos connaissances, on admet que l'électricité ne chemine dans les corps conducteurs que par l'intermédiaire des particules matérielles; or, si les gaz transmettent l'électricité par conductibilité, comment se fait-il qu'en les raréfiant, alors qu'il y a moins de particules matérielles sur la route du courant, la conductibilité soit meilleure, et que, dans le vide, elle soit à son maximum? La quantité de matière étant moindre, la conductibilité devrait être également moindre. Mais on peut répondre à cette objection que la plus ou moins grande quantité de matière sous un volume déterminé n'entraîne pas nécessairement une plus ou moins grande conductibilité; car le pouvoir conducteur d'un métal écroui et par conséquent plus dense, est moindre que celui du même métal recuit (exemples : argent, cuivre, fer, platine; voir *Annales de Physique et de Chimie*, 3e série, tome XVII, page 254); en outre, dans les liquides, le pouvoir conducteur augmente quand il y a dilatation par la chaleur, et, par conséquent, que les molécules s'éloignent.

L'objection précédente est, au contraire, favorable à l'hypothèse qui attribuerait le passage de l'électricité à des décharges au travers des gaz, car alors les particules gazeuses opposeraient au passage de ces décharges une résistance mécanique d'autant plus grande, qu'il y en a plus sous le même volume; en outre, dans tous les gaz très-raréfiés, la résistance devrait être la même, ainsi que le montre l'expérience. Mais si l'on adoptait cette hypothèse, il serait difficile de comprendre comment un très-faible courant électrique, qui ne franchit pas le milieu gazeux à la température ordinaire, se trouve transmis lorsque la température atteint le rouge. La force élastique du gaz étant la même à froid et à chaud, et l'excès de tension électrique ne chan-

geant pas, on serait alors dans la nécessité d'admettre *que la chaleur facilite la transmission de l'électricité dans un espace, même lorsqu'il est privé de matière*, ou bien *que les électrodes métalliques portées à la température rouge laissent détacher des particules matérielles, alors que l'excès de tension électrique est très-faible*, et que *ces particules établissent une circulation continue d'électricité*. Dans l'état actuel de la science, l'une ou l'autre de ces deux conséquences ne me paraît pas admissible, et surtout la seconde, car jusqu'ici aucune expérience ne justifie cette émission de particules métalliques de la part des électrodes.

D'un autre côté, la propagation par conductibilité moléculaire dans les gaz échauffés permet d'expliquer avec facilité non-seulement la transmission des courants au travers des flammes, mais encore ce résultat important obtenu par mon père, que les flammes interposées entre deux fils métalliques inégalement échauffés donnent lieu à un courant thermo-électrique, comme le ferait un conducteur métallique en communication avec ces fils. Aussi, en rapprochant ces résultats de ceux qui se déduisent de mes observations, j'ai *adopté l'hypothèse qui consiste à expliquer la transmission de l'électricité au travers des gaz chauds par voie de conductibilité*. Je ne me suis pas dissimulé néanmoins que, dans cette hypothèse, on arrive à cette conséquence, que plus les gaz sont raréfiés quand leur température est fort élevée, plus leur pouvoir conducteur est grand; mais la constitution physique des gaz est si peu connue, qu'il y a encore beaucoup à apprendre sur ce sujet, et l'on ne sait pas comment les gaz se comportent dans un espace où ils se trouvent raréfiés, c'est-à-dire dans le vide de la machine pneumatique.

Ainsi, d'après cette hypothèse, les nombres inverses de ceux qui expriment les résistances représentent les pouvoirs conducteurs des gaz pour l'électricité dans les différentes conditions des expériences.

Le Mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie est, comme on le voit, le commencement de recherches fort étendues, car il y a encore un grand nombre de questions auxquelles il est du plus haut intérêt de pouvoir répondre: ainsi, on peut se demander si l'électricité chemine dans les gaz composés et dans les vapeurs sans les altérer; ou bien si elle se comporte comme dans les liquides, qu'elle ne peut traverser sans décomposition. La faible intensité des courants électriques transmis ne m'a pas permis jusqu'ici de décider cette alternative. Je compte également, dans la suite de ce travail, étudier les effets qui se produisent lorsqu'on emploie des corps différents pour transmettre l'électricité au travers des gaz.

(*Suivent les tableaux annexés au Mémoire.*)

...EAU N° I. — (Pile à auges de 40 éléments.) *Tube de platine et tige de platine comme ...ndique la fig. 1. Les courants de gaz qui passent dans le tube traversent divers tubes ...ins de ponce sulfurique et des flacons laveurs contenant le même acide. Ils sont par...itement secs.* (Expérience du 4 mai 1853.)

GAZ.	OBSERVATIONS.	ÉTAT ÉLECTRIQUE de la tige de platine *ab*.	ÉTAT ÉLECTRIQUE du tube de platine AB.	DÉVIATION de l'aiguille du galvanom.
...: carbonique..	Température rouge..............	+	—	14°,5
Id.........	Id.....................	+	—	19,25
Id.........	Le fourneau est bien en feu........	+	—	22,90
...ir.............	(On substitue un courant d'air lent au courant d'acide carbonique dans le tube AB.)	+	—	36,3
Id.........		+	—	37,2
...c. carbonique..	La température commence à baisser.	+	—	22,8
Id.........		+	—	21,0
...xygène........	On remet du charbon et du coke....	+	—	50,0
Id.........	La température monte....	+	—	72,0
...: carbonique..	Le gaz commence à passer dans le tube	+	—	22,0
Id.........	quand le cour. gazeux est bien établi.	+	—	19,0
...xygène.	Le courant commence à circuler....	+	—	52,0
Id.........	Le courant est bien établi....	+	—	67,0
...r.............	La températ. commence à baisser..	+	—	22,0
...: carbonique..	La température baisse beaucoup....	+	—	12,0

...BLEAU N° II. — (Un seul couple de Bunsen.) *Même disposition que dans l'expérience précédente. Courants gazeux alternatifs d'hydrogène et d'acide carbonique secs.* (Expériences du 6 mai 1853.)

...ydrogène......	"	+	—	52,5
Id.........	La température monte............	+	—	85,0
...: carbonique..	Le courant d'ac. carb. commence à passer dans le tube de platine...	+	—	15,5
Id.........	Le cour. a circulé pend. quelq. temps	+	—	8,0
...ydrogène	On remet du charbon dans le fourneau...	+	—	15,0
Id.........	"	+	—	20,0
...: carbonique..	"	+	—	7,0
Id.........	La température baisse rapidement.	+	—	5,0

TABLEAU N° III. — (Pile à auges de 40 éléments.) *Même disposition d'appareils que précédemment. Gaz secs.* (Expérience du 8 mai 1853.)

GAZ.	OBSERVATIONS.	ÉTAT ÉLECTRIQUE de la tige de platine *ab*.	ÉTAT ÉLECTRIQUE du tube de platine AB.	DÉVIATION de l'aiguille du galvanom.
Air (cour. lent)..	Le fourneau est bien en feu, mais la température monte encore.......	—	+	16°,5
Azote...........	"	—	+	16,75
Air.............	"	—	+	17,50
Azote...........	"	—	+	17,0
Azote...........	On arrête le courant de gaz........	—	+	17,5
Air.............	"	—	+	18,25
On charge de nouveau le fourneau afin de recommencer une opération.				
Air.............	"	—	+	14,0
Oxygène	"	—	+	L'aiguille est projetée vers 70° puis elle revient lentement se fixer vers 25 à 30
Air.............	"	—	+	11,0
Oxygène	"	—	+	65,0
Air.............	"	—	+	20,0
On charge de nouveau le fourneau.				
Air.............	"	—	+	6,75
Ac. carbonique..	"	—	+	3,0
Air.............	"	—	+	7,0
Le fourneau ne brûlant pas bien, on active le feu et on remet du charbon.				
Ac. carbonique..	"	—	+	6,50
Air.............	"	—	+	11,50
Ac. carbonique..	"	—	+	6,50
Hydrogène	Quand le courant de gaz commence à passer, la déviat. augmente un peu, il faut attendre quelq. minutes	—	+	31,0
Hydrogène	Le courant gazeux continuant à passer, la déviation augmente encore.			
Ac. carbonique..	"	—	+	7,0
Air.............	"	—	+	8,5
Ac. carbonique..	"	—	+	5,5
Air.............	La température du fourneau baisse.	—	+	8,0

u N° IV. — *Même disposition que précédemment, seulement la tige intérieure est en fer au lieu d'être en platine.* (Un seul couple.) 11 mai 1853.

GAZ.	OBSERVATIONS.	ÉTAT ÉLECTRIQUE de la tige de fer.	du tube de platine.	DÉVIATION de l'aiguille du galvanomètre.
ɔ carbonique	"	—	+	1°,9
....	"	—	+	12,0
ıd on active le courant d'air, il semble que le courant soit plus énergique, car l'aiguille aimantée est déviée davantage.				
e carbonique	"	—	+	2,75
·ogène......	"	—	+	5,0
e carbonique	"	—	+	2,0
Id........	La température baisse.	—	+	"

ıu N° V.— *Pile à auges de 40 éléments chargée avec de l'eau salée. Liquide du rhéostat, lix-millième de sulfate de cuivre. Tige et tube de platine comme dans la* fig. 1. ıin 1853.)

GAZ.	OBSERVATIONS.	NOMBRE des éléments de la pile.	ÉTAT ÉLECTRIQUE de la tige.	du tube.	DÉVIATION de l'aiguille du galvanomètre.	RÉSISTANCE du gaz au passage de l'électricité.
ɔarb. à la ssion ordaire.	La temp. du fourneau augmente..	40	+	—	25°	555,0
	Températ. maxim. du fourneau....	40	+	—	25	537,1 minim de résistance.
	Id...........	40	+	—	20	774,0
La température baisse, on remet du feu dans le fourneau.						
....	Temp. maximum.	40	+	—	25	420,5
Id......	"	40	+	—	20	643,5

Tableau N° VI. — *Tube en platine et tige de platine comme cela est représenté fig. 1.*

DATES.	GAZ.	OBSERVATIONS.	NOMBRE des couples de la pile.	ÉTAT ÉLECTRIQUE de la tige de platine.	ÉTAT ÉLECTRIQUE du tube de platine.	DÉVIAT. du galvanomètre.	RÉSIST. des gaz.
21 mai 1853.	Air.....	Le fourneau est bien en feu..	2	+	—	10	275,[illegible]
Liquide du rhéostat.	Ac.carb.	Id...........	2	+	—	10	519,[illegible]
Eau et $\frac{1}{1000}$	Air.....	La temp. commence à baisser........	2	+	—	10	299,[illegible]
de sulfate de cuivre.	Ac.carb.	Id...........	2	+	—	10	800,[illegible]
	Air.....	La températ. baisse beaucoup.......	2	+	—	10	412,[illegible]
		(On remet du feu.)	....	......	......	......	......
	Air.....	Id...........	2	+	—	10	360,[illegible]
	Ac.carb.	"	2	+	—	10	520,[illegible]
	Air.....	Id...........	2	+	—	10	299,[illegible]
Liquide du rhéostat.	Ac.carb.	"	2	+	—	5	660,[illegible]
Eau et $\frac{0,25}{1000}$	Air.....	"	2	+	—	5	316,[illegible]
de sulfate de cuivre.	Ac.carb.	"	2	+	—	5	636,[illegible]
	Air.....	"	2	+	—	5	325,[illegible]
2 juin 1853.	Air.....	Temp. maximum..	2	+	—	6	514,5[illegible]
Liquide du rhéostat.		(On remet du feu.)	....	......	......	......	......
Eau et $\frac{1}{10000}$	Ac.carb.	Temp. maximum..	2	+	—	6	735,[illegible]
de sulfate de cuivre.		(On remet du feu.)	....	......	......	......	......
	Air.....	Temp. maximum..	2	+	—	6	448,[illegible]
3 juin 1853	Air.....	La temp. monte enc.	6	+	—	9	631,5[illegible]
Liquide du rhéostat.	Ac.carb.	Id...........	6	+	—	9	920,[illegible]
Eau et $\frac{0.5}{10000}$	Air.....	Id...........	6	+	—	9	555,[illegible]
de sulfate de cuivre.	Ac.carb.	Id...........	6	+	—	9	920,[illegible]
4 juin 1853.	Air.....	Temp. maximum..	1	+	—	4	140,0[illegible]
Liquide du rhéostat.		(On remet du feu.)	....	......	......	......	......
Eau et $\frac{0.5}{10000}$	Ac.carb.	Temp. maximum..	1	+	—	4	294,[illegible]
de sulfate de cuivre.		(On remet du feu.)	....	......	......	......	......
	Air.....	Temp. maximum..	2	+	—	6	106,8[illegible]
		(On remet du feu.)	....	......	......	......	......
	Ac.carb.	Temp. maximum..	2	+	—	6	201,[illegible]

Tableau N° VII. — *Tube et tige en platine comme le représente la fig. 1.*

ATES.	GAZ.	OBSERVATIONS.	NOMBRE de couples.	ÉTAT ÉLECTRIQUE de la tige de platine.	du tube de platine.	DÉVIATION de l'aiguille du galvanomètre	RÉSISTANCE au passage du courant électrique.	
853. juin.	Air à la press. ord.	Le fourneau est bien en feu.	1	+	—	25°	37,0	Moy. 36,8
quide du	Id.		1	+	—	20	35,3	
ostat.	Id.		1	+	—	10	35,7	
Eau	Id.		1	+	—	5	39,4	
$\frac{0,5}{10\,000}$ sulfate	Id.		1	+	—	25	20,9	
de	....	(On remet du feu.)	......	......	......	......	....	
ivre.	Hydrogène	La températ. monte encore.	1	+	—	10	18,9	
	Id.	Le fourneau est bien en feu.	1	+	—	5	20,0	
	Id.		1	+	—	25	13,9	13,6
	Id.		1	+	—	15	12,3	
	Id.		1	+	—	25	14,5	
	....	(On remet du feu.)	......	......	......	......	....	
	Hydrogène		1	+	—	25	10,5	10,3
	Id.		1	+	—	15	9,0	
	Id.		1	+	—	25	11,4	
5 juin (id.)	Hydrogène		1	+	—	20	15,6	
	Id.	La températ. monte.	1	+	—	10	15,7	
	Id.	Le fourneau est bien en feu.	1	+	—	25	12,2	11,9
	Id.		1	+	—	20	13,5	
	Id.		1	+	—	25	10,1	
	....	(On remet du feu.)	......	......	......	......	....	
	Air (id.).		1	+	—	15	28,0	31,8
			1	+	—	10	35,1	
			1	+	—	15	2,2	

TABLEAU N° VIII. — *On place le fil de platine* TT′ *dans le rhéostat à une position fixe.*

OBSERVATIONS.	GAZ.	NOMBRE de couples.	ÉTAT ÉLECTRIQUE de la tige *ab*.	ÉTAT ÉLECTRIQUE du tube AB.	DÉVIATION de l'aiguille du galvanom.
Le fourneau est bien en feu...	Le tube étant hors du circuit, c'est-à-dire en plaçant un arc en cuivre en EE′, *fig.* 1..........	1	+	—	25°,0
	Vide (à 2 millim. de mercure)..	1	+	—	21,5
	Hydrogène (à la pression ordin.)..	1	+	—	8,0
	Vide (à 2 millimèt. de mercure).	1	+	—	21,8
	Air (à la pression ordinaire).....	1	+	—	5,0
	Vide (à 2 millim. de mercure)...	1	+	—	20,0
La temp. baisse.	Hydrogène (à la pression ord.)...	1	+	—	7,9
	Vide (à 2 millim. de mercure)...	1	+	—	20,0
	Hydrogène (à la pression ord.)...	1	+	—	7,50
La temp. baisse.	Vide (à 2 millim. de mercure)...	1	+	—	19,0
	Air (à la pression ordinaire)....	1	+	—	2,0

TABLEAU N° IX. — *Tube et tige en platine. Liquide du rhéostat, eau et $\frac{0,25}{1000}$ de sulfate de cuivre.*

DATES.	GAZ.	OBSERVATIONS.	NOMBRE de couples.	ÉTAT ÉLECTRIQUE de la tige *ab*.	ÉTAT ÉLECTRIQUE du tube AB.	DÉVIATION de l'aiguille du galvanom.	RÉSISTANCES.
21 mai.	Oxyg. à la press. ord.	La température monte encore.	2	+	—	5	335,0
	Air à la press. ordin.	Le fourneau est bien en feu..	2	+	—	5	440,0
	Oxyg. à la press. ord.	Id.......	2	+	—	5	181,0
	Air à la press. ordin.	Id......	2	+	—	5	432,0
22 mai.	Oxyg. à la press. ord.	La température monte......	2	+	—	5	300,0
	Air à la press. ordin.	Le fourneau est bien en feu..	2	+	—	5	374,0
	....	On remet du feu.	......	....	......	......	......
	Oxyg. à la press. ord.		2	+	—	5	253,0
	Air à la press. ordin.		2	+	—	5	382,0

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE SULFAMYLATE DE CHAUX;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

Si l'on chauffe à 250 degrés du sulfamylate de chaux avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, il y a décomposition avec formation d'un sel d'amylammine.

C'est ce qui résulte des faits suivants : les matières, après avoir subi en vase clos l'action de la chaleur, ont été distillées avec de la potasse, et les vapeurs condensées dans une dissolution d'acide chlorhydrique. Cette dissolution a été évaporée à sec, traitée à froid par l'alcool absolu, évaporée de nouveau, reprise par l'alcool, enfin additionnée à chaud de chlorure de platine. La liqueur refroidie a déposé des cristaux qui ont fourni à l'analyse les nombres suivants :

C......................	19,4
H......................	5,2
Pt......................	33,9

La formule

$$C^{10}H^{13}Az, HCl, PtCl^2$$

exige :

C......................	20,5
H......................	4,8
Pt......................	33,6

Cette décomposition se représente par la formule suivante :

$$C^{10}H^{11}O, CaO, S^2O^6 + AzH^3$$
$$= C^{10}H^{13}Az, HO, SO^3 + CaO, SO^3.$$

Elle est entièrement conforme à l'assimilation établie par M. Wurtz entre les alcalis éthyliques et les éthers. Dans le cas présent, cette analogie est d'autant plus complète que l'amylammine, fournie jusqu'ici seulement par des éthers spéciaux (cyanique, bromhydrique, iodhydrique), se produit dans la décomposition même des sulf-

amylates ; sa production est alors tout à fait pareille à celle des éthers, d'après le procédé général indiqué par M. Pelouze :

$$\left\{ \begin{array}{l} (C^{10}H^{11})O, CaO, S^2O^6 + (Cy)K \\ = (C^{10}H^{11})(Cy) + KO, SO^3 + CaO, SO^3 \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (C^{10}H^{11})O, CaO, S^2O^6 + (AzH^2)H \\ = (C^{10}H^{11})AzH^2, HO, SO^3 + CaO, SO^3 \end{array} \right\}$$

Le sulfovinate de baryte, chauffé à 250 degrés avec de l'ammoniaque, fournit un alcali à chlorhydrate déliquescent; et soluble dans l'alcool absolu, le sel de platine, traité par la potasse, dégage un gaz alcalin inflammable. C'est sans doute de l'éthylammine.

RECHERCHES SUR LE POLYMORPHISME;

PAR M. J. NICKLÈS.

Extrait d'une Thèse de Chimie présentée à la Faculté des Sciences de Paris, le 25 juillet 1853.

.... La propriété d'un seul et même corps de cristalliser dans deux formes incompatibles, désignée par M. Mitscherlich, sous le nom de *dimorphisme*, reçut le nom plus général de *polymorphisme*, depuis qu'on a constaté qu'un corps peut se présenter sous plus de deux formes, sans changer de composition.

Dimorphisme ou polymorphisme, cette propriété implique évidemment un changement quelconque dans la constitution intime de la matière qui a subi cette mutation de forme ; c'est ce qui résulte des caractères physiques des corps polymorphes. Haüy et M. Mitscherlich ont été, d'ailleurs, de cet avis dès le principe, et les minéralogistes font, en général, de chaque forme une espèce à part, les différences qu'on remarque entre les propriétés physiques de deux individus dimorphes étant parfois aussi profondes qu'elle peut l'être entre deux substances de nature différente.

Mais si les corps polymorphes ne sont plus les mêmes sous le rapport physique, rien n'autorise à les considérer comme différant au point de vue chimique : même attitude pour tous, sans exception, à l'égard des réactifs, mêmes produits de décomposition et mêmes métamorphoses de la part des corps polymorphes composés. Par ces caractères, ils se distinguent nettement des corps isomères avec lesquels on les confond parfois, ou des substances allotropiques parmi lesquelles Berzelius range, à la fois, les corps dimorphes et les corps isomères. Dans la pensée de son auteur, M. Dumas, l'isomérie s'applique exclusivement aux substances de même composition, qui diffèrent par les propriétés chimiques ; elle ne saurait donc être confondue avec le polymorphisme, qui ne concerne que les propriétés physiques de ces substances.

Les corps polymorphes et les corps isomères constituent donc deux classes de corps parfaitement tranchées, dont la différence est comparable à celle qui existe entre l'une de ces classes, les corps polymorphes et les corps plésiomorphes, entre la cohésion et l'affinité, car le *plésiomorphisme*, que M. Delafosse vient de formuler (1), est à la forme ce que le polymorphisme est à la composition, l'un comprenant dans une même formule chimique des substances cristallographiquement différentes, tandis que l'autre, le plésiomorphisme, réunit les combinaisons les plus hétérogènes dans une même formule cristallomorphique.

Restreinte d'abord à la forme cristalline, la théorie du polymorphisme a été étendue, depuis, par M. Dumas, à tout corps qui, sans changer de forme et sans perdre ses propriétés chimiques, éprouve une modification dans ses propriétés physiques, c'est-à-dire « dans sa densité, sa cohésion, sa couleur ou sa forme cristalline. » Les recherches ultérieures ont confirmé cette généralisation; elles ont

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tome XXXII, page 535.

prouvé que les propriétés optiques et calorifiques diffèrent également pour les deux formes d'un même corps. Il paraît en être de même de la dureté et de la fusibilité (Wœhler) de ces corps, de leur dilatation cubique (H. Kopp), de leur chaleur de combinaison (Favre et Silbermann) et de leurs indices de réfraction. Mais, comme la forme cristalline est, en définitive, le critérium par excellence du polymorphisme, les corps qui en sont doués, ne figurent sur la liste des substances polymorphes qu'autant qu'ils y sont autorisés par les caractères cristallographiques.

Une notion nouvelle, introduite dans la science par Laurent, a fait faire un pas considérable aux études cristallochimiques. Dans son Mémoire sur l'isomorphisme et les types cristallins, il établit ce fait général, aujourd'hui bien confirmé, savoir : que deux substances peuvent être isomorphes sans cristalliser dans le même système ; elles peuvent appartenir à des types différents, pourvu que leurs formes soient des formes limites. M. Pasteur, qui avait vérifié cette proposition à l'occasion de ses recherches sur les tartrates, etc., la compléta en l'étendant au dimorphisme qui devient possible, selon lui, *là où il y a forme limite.*

Aucune objection sérieuse n'a été faite à cette relation qu'on observe entre la composition chimique et la forme cristalline; les faits nouveaux qui ont été constatés depuis, l'ont confirmée, et j'ai eu moi-même l'occasion de vérifier plus d'une fois la proposition de Laurent, notamment dans mes recherches sur les éthers homologues de l'acide cyanurique, ainsi que sur quelques combinaisons du glycocolle.

Aux rapports que nous venons de mentionner et qui concernent les différentes formes cristallines d'un même corps, nous devons annexer un autre genre de relations, signalé par M. Raulin dans une Note présentée à l'Académie des Sciences le 26 mai 1851. M. Raulin formule cette relation de la manière suivante : Les substances cristallines

dimorphes, naturelles ou artificielles, quelle que soit leur nature, possèdent toujours, pour l'un des deux systèmes cristallins, celui du prisme droit rectangulaire.

Si l'on range les systèmes cristallins dans l'ordre adopté par M. Naumann et M. Dufrénoy, les deux remarques suivantes peuvent encore être faites :

1°. Lorsque l'un seulement des deux systèmes cristallins se rencontre dans la nature, c'est toujours celui qui offre le plus haut degré de symétrie.

2°. Le système cristallin autre que le système commun (celui du prisme droit rectangulaire, le troisième), appartient aux systèmes les plus voisins, deuxième et quatrième, ou à ceux qui viennent immédiatement après, premier ou cinquième; il n'y a jamais un intervalle de deux systèmes, aucune des substances dimorphes ne cristallisant dans le sixième système.

A l'appui de ces propositions, M. Raulin donne un tableau contenant les dix substances dimorphes que voici : soufre, sulfure de fer, acide arsénieux, oxyde d'étain, acide titanique, carbonate de chaux, carbonate de fer, sulfate et azotate de potasse et les deux chlorures de naphtaline de Laurent. Les substances dimorphes mentionnées dans ce tableau ont, en effet, toutes des représentants dans le système du prisme rhomboïdal droit; il en est ainsi de plusieurs cas de polymorphisme que M. Raulin n'a pas indiqués dans sa Note, et l'on peut dire que l'observation qui nous occupe régit la majorité des cas de polymorphisme constatés.

Mais cette règle est loin d'être absolue; ainsi, des dix-neuf métaux dont on a observé la forme cristalline, *aucun ne rentre dans le système du prisme rectangulaire,* et par conséquent, *les métaux polymorphes actuellement connus* font tous exception à la règle.

C'est ce que j'ai fait remarquer dans une Note lue à l'Académie des Sciences, dans la séance du 2 juin 1851. Aux dix cas de polymorphisme cités par M. Raulin et offrant

toujours, pour l'une de leurs formes, une forme appartenant au prisme droit rectangulaire, j'opposai le tableau suivant, comprenant également dix substances dimorphes, mais exemptes, toutes les dix, de formes prismatiques rectangulaires :

SUBSTANCES.	1er SYSTÈME. Cube.	2e SYSTÈME. Prisme à base carrée.	3e SYSTÈME. Prisme droit rectangulaire.	4e SYSTÈME. Rhomboèdre.	5e SYSTÈME. Prisme oblique rhomboïdal
Zinc...............	Artificiel.	....	....	Cristall. dans un haut-fourn.	....
Étain..............	Artificiel.	Artificiel	....	Natif.	....
Palladium.......... Iridium............	Natif.	....	....	Natif.	....
Arsenic............	Artificiel.	....	....	Artificiel.	....
Cuivre.............	Naturel.	....	....	Art. et natur.	....
Charbon............	Diamant.	....	....	Graphite.	....
Sesquioxyde de fer...	Martite.	....	....	Fer oligiste..	....
Protoxyde de cuivre..	Cuivre oxydulé.	....	....	Kupferblüthe.	....
Sulfure de cuivre....	Artificiel.	....	....	Cuivre gris.	....

Il suit de là, que si, en général, les substances composées qui cristallisent dans deux formes en offrent toujours une qui appartient au système du prisme droit rectangulaire, les métaux dimorphes rentrent toujours, par l'une de leurs formes, dans le système régulier.

Les oxydes et les sulfures dimorphes, en général, les substances à composition peu complexe, rentrent dans les deux cas : ainsi le protoxyde de cuivre et le sesquioxyde de fer se rangent dans le tableau que je viens de tracer, tandis que les oxydes d'antimoine et d'étain, les acides arsénieux et titanique, le sulfure de fer corroborent l'opinion de M. Raulin.

Si l'iode est dimorphe, il viendra se placer à côté du soufre, et si, comme on peut le prévoir, on arrive à con-

stater le dimorphisme du tellure et du bismuth, ces métaux se rangeront dans le tableau précédent.

Comme les individus dimorphes qui sont rapportés dans ce tableau appartiennent presque tous au système régulier et au système hexagonal, on voit aussi qu'il peut y avoir un intervalle de plus de deux systèmes entre les formes cristallines de ces individus, quel que soit le mode de classement qu'on adopte. Il n'est pas non plus exact de dire que celui des deux systèmes qui se rencontre dans la nature est toujours celui qui offre le plus haut degré de symétrie; ce fait découle à l'évidence du tableau qui va suivre et dans lequel je consigne les différentes substances dimorphes et trimorphes dont la forme cristalline a été examinée, et indiquant en même temps les noms des auteurs qui ont fait connaître chaque forme.

Quelques-unes de ces formes ont été contestées ou révoquées en doute, je les marque d'un *; mais elles rentrent toutes dans les deux règles qui précèdent et qui se basent exclusivement sur l'observation.

SUBSTANCES.	FORMULES	1er SYSTÈME. Cube.	2e s[…] Prisme à […]
Carbone	C	Diamant	
Soufre	S		
Phosphore	Ph	Artif. (Mitscherlich)	
Zinc	Zn	Artif. (J. Nicklès)*	
Fer	Fe	Artif. (Wœhler, Peligot)	
Étain	Sn	Artif. (Frankenheim)	Artificiel (
Cuivre	Cu	Natif	
Bismuth	Bi	Natif (Hausmann)	
Arsenic	As	Artif. (Elsner)*	
Antimoine	Sb	Natif (Haüy)*	
Palladium	Pd	Natif (G. Rose)	
Iridium	Ir	Natif (G. Rose)	
Eau	HO		
Protoxyde de cuivre	$Cu^2 O$	Cuivre oxydulé	
Protosulfure de cuivre	$Cu^2 S$	Artif. (Mitscherlich)	
Sulfure d'argent	$Ag S$	Argent sulfuré	
Bisulfure de fer	$Fe S^2$	Pyrite jaune (Dufrénoy)	
Sesquioxyde de fer	$Fe^2 O^3$	Martite (Spix et Martius)	
Oxyde d'étain	$Sn O^2$		Cassitérit
Acide titanique	$Ti O^2$		Rutile / Anatase
Oxyde d'antimoine	$Sb^2 O^3$	Art. (Bonsdorff, Mitsch.)	
Acide arsénieux	$As^2 O^3$	Artificiel	
Iodure de potassium	IK	Natif	Artificiel (
Bichlorure de mercure	$Cl Hg$		Artificiel.
Biiodure de mercure	$I Hg$		Var. roug
Chlorhydrate d'ammon.	$Cl\ H\ Az\ H^3$	Natif	
Bicarbonate d'ammon.	$2 CO^2 + Az H^4 O$		
Azotate de potasse	$Az O^5 KO$		
Azotate de soude	$Az O^5 NaO$		
Sulfate de potasse	$SO^3 KO$		
Sulfate acide de potasse	$SO^3 KO + SO^3 HO$		
Carbonate de chaux	$CO^2 Ca O$		
Carbonate de fer	$CO^2 Fe O$		
Barytocalcite	$CO^2 Ba O + CO^2 Ca O$		
Sulfate de magnésie	$SO^3 Mg O + 7 HO$		
» de zinc	$SO^3 Zn O + 7 HO$		
» de fer	$SO^3 Fe O + 7 HO$		
» de nickel	$SO^3 Ni O + 7 HO$		Artif. (M
» de cobalt	$SO^3 Co O + 7 HO$		
Séléniate de zinc	$Se O^3 Zn O + 7 HO$		Artif. (M
» de magnésie	$Se O^3 Mg O + 7 HO$		
» de nickel	$Se O^3 Ni O + 7 HO$		Artif. (M
» de cobalt	$Se O^3 Co O + 7 HO$		
Biphosphate de soude	$Ph O^5 Na O + 4 HO$		Artif. (M
*Grenats**		Grenat (Haüy)	Idocrase
Chlor. de naphtaline	$C^{20} H^{16} Cl^8$		
Id. bichloré	$C^{20} H^{14} Cl^2 Cl^8$		
[…]anure jaune	$C^6 Az^3 Fe K^2$		Arti

…TÈME. …rhomboïdal.	4e SYSTÈME. Hexagonal.	5e SYSTÈME. Prisme oblique rhomboïdal.	6e SYSTÈME. Prisme oblique non symétrique	OBSERVATIONS.
…………	Graphite.	Artif. (Mitscherlich).	………	Le soufre se sublime égalem. sous la forme octaédrique. (*Annales des Mines*, 1852.)
…ciel (Haüy).	………………			
…ame)……				
…………	Artif. (Noeggerath).	………………	………	Voir plus loin les observat. sur ces corps simples.
…………	Artificiel (Fuchs)*.	………………	………	
…………	………………	………………	………	
…………	Artif. (Seebeck)* ..	………………	………	
…………	Artif. (G. Rose)…	………………	………	
…………	Artif. (Breithaupt)*	………………	………	
…………	Artif. } (G. Rose)..			
…………	Natif. } (G. Rose)..			
…………	Natif. } (G. Rose)..			
…sby) ……	Neige (Dufrénoy)..	………………	………	*Voir* plus bas.
…………	Kupferbl. (Succow).			
)…………	Nat. (Beud., Dufr.)*	………………	………	*Voir* plus bas.
…………	………………	………………	………	Obtenu par M. Becquerel par voie électrochimiq. *V.* plus loin.
…ne (Haüy)..				
…………	Fer oligiste (Haüy).			
…aubrée)….				
…-Rose)….	………………		………	Trimorphisme établi p. M. H. Rose. (*Pogg. Ann.*, t. LXI, p. 507.)
…………				
…Vœhler)….				
…………	………………	………………	………	*Voir* plus bas.
…rooke)…..				
…itscherlich)	………………	………………	………	D'apr. M. Frankenheim (*J. prakt. Ch.*, t. 16, 4), la var. jaune appart. au 5e système. *V.* Hayes. — Warrington.
…ankenheim).				
…eville)….	………………	Artificiel (Deville).	………	Les deux formes appartiennent au même système.
…………	Art. (Frankenheim)			
…ankenheim).	Artif. (Brooke)….			
…itscherlich).	Artif. (Brewster)…			
…………	………………	Artif. (Mitscherlich)	………	
…Haüy)…..	Spath d'Isl. (Haüy).			
…Dufrénoy)..	Fer spathique….			
…homson)….	………………	Barytocalc. (Brooke).		
…rooke)…..	………………	Artificiel (Haidinger)	………	La forme ordinaire a été étudiée par Wollaston, Brooke et M. G. Rose. *Voir* plus bas.
…rooke)…..	………………	Artif. (Mitscherlich).	………	
…………	………………	Artificiel (Haidinger)	………	
…itscherlich).	………………	Artif. (Mitscherlich)	………	
…itscherlich).	………………	Artif. (Mitscherlich)	………	
…itscherlich).	………………	Artif. (Mitscherlich)	………	
…………	………………	Artif. (Mitscherlich)	………	
…………	………………	Artif. (Mitscherlich)	………	
…………	………………	Artif. (Mitscherlich)	………	
…………	………………	………………	………	Les deux formes appart au même système.
…………	………………		………	M. Dufrénoy n'ad… pas le dimorph… du grenat.
…*Laurent*)…	………………	Artificiel (Laurent).		
…*steur*)…..				

La forme régulière du zinc est mise en doute par M. G. Rose, qui, tout en admettant la grande probabilité d'une cristallisation cubique du zinc, pense que les dodécaèdres pentagonaux que j'ai décrits (1) ne constituent qu'une anomalie.

Sont encore considérés comme anomalies par M. G. Rose, le cuivre hexagonal observé par Haüy et par Seebeck, l'arsenic cubique indiqué par Elsner, et l'antimoine cubique signalé par Haüy et par M. Breithaupt.

Le dimorphisme du fer n'a pas été constaté directement; M. Fuchs a été conduit, par des considérations théoriques, à attribuer, dans quelques cas, au fer, une forme hexagonale (2). Selon ce savant, l'acier serait une espèce d'alliage de fer cubique et de fer rhomboédrique; le carbone qu'il renferme ne serait pas essentiel, mais les différentes modifications que l'acier éprouve par la trempe et le recuit, proviendraient d'un changement qui s'opère dans la forme cristalline, changement dont l'importance est subordonnée à la dureté de la trempe.

Dalton avait déjà expliqué les phénomènes de la trempe par des modifications produites dans la texture cristalline des matières trempées.

Que la trempe soit pratiquée sur l'acier ou sur d'autres substances, les modifications éprouvées par la matière trempée sont du même ordre, et elles sont prévues par la théorie générale du polymorphisme.

La forme rhomboïdale de l'eau cristallisée a été observée par Scoresby dans les glaces des pôles; tout récemment, M. Schmit a observé des cristaux semblables durant le dégel. M. Schmit n'a pas pu les mesurer, mais il en a déterminé le système à l'aide de la polarisation.

Dès 1805, M. Héricart de Thury avait observé des sta-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXII, page 37.

(2) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXVI, page 159

lactites de glace en prismes à base d'hexagone, forme que M. Dufrénoy a retrouvée dans la glace et dans la neige. M. Leydolt vient de constater le même fait (1).

La forme hexagonale de l'iodure de potassium, que M. Kane avait obtenue artificiellement, pourrait être rangée parmi les déformations habituelles aux chlorures, aux iodures alcalins, et que M. Balard a également reconnues chez le bromure de potassium, si M. Kane n'avait observé des facettes qui ne s'accordent avec aucune forme du système régulier. Cette forme consiste en longs prismes dont les angles du sommet sont tronqués par des facettes produisant

Avec P l'angle 120°;
Avec M l'angle 150°.

M. Kane s'était assuré de la parfaite pureté de cet iodure. Mais, en admettant que ces cristaux appartiennent à un autre système que celui du cube, il resterait toujours à expliquer pourquoi ils ne jouissent pas de la double réfraction.

Quant aux silicates, tels que le feldspath et l'albite, l'augite et le tafelspath, le sodalite et le scapolite que M. Karsten range parmi les corps dimorphes, je les passe sous silence; leur formule n'est pas bien établie, ou, si elle l'est pour quelques-uns, leur composition présente parfois des différences que les considérations tirées de l'isomorphisme ou de l'isopolyméromorphisme ne sauraient concilier.

Que penser, en effet, de la dimorphie d'une substance dont l'une des formes, le sodalite par exemple, possède une composition que M. Karsten représente lui-même par la formule

$$3\,Al^2O^3\,SiO^3 + 3\,NaO,\,SiO^3 + ClNa,$$

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Vienne*, p. 477; 1851 (octobre).

et dont l'autre forme, le scapolite, est formulée par

$$3\ Al^2O^3SiO^3 + CaO\,SiO^3 ?$$

Dans le grand tableau qui précède, et qui comprend, je pense, tous les cas de cristallopolymorphisme actuellement connus, on remarque qu'il n'y a pas un seul corps qui fasse exception à ces deux règles tracées, l'une par M. Raulin, l'autre par moi. Parmi les formes qui y sont rapportées, il y en a toujours une qui appartient au système cubique ou au système rhomboïdal; il en est même ainsi des formes sur le polymorphisme desquelles il n'y a pas unanimité, et qui ont été adoptées sans que leurs auteurs connussent ces deux règles qui ne datent pas de deux ans.

Ces deux règles embrassent donc les faits connus, sans admettre pour cela qu'elles soient absolues et que l'avenir ne leur trouvera pas d'exception; il me paraît intéressant de voir s'il en est encore de même des cas de polymorphisme prévus ou que la théorie des formes limites permet de prévoir. M. Pasteur annonce comme très-probable le dimorphisme de l'hyposulfate de baryte $S^2O^5BaO + 4HO$, dont la forme, actuellement connue, appartient au système du prisme rhomboïdal droit; de plus, il admet la possibilité d'une trimorphie du sulfure de cuivre et du sulfure d'argent: l'une des formes primitives de ces sulfures est le cube; l'autre forme est le prisme hexagonal régulier ou le prisme droit très-voisin de 120 degrés. C'est ce dernier qui constitue la forme primitive du sulfure d'argent artificiel; mais quant au sulfure de cuivre natif, Beudant et M. Dufrénoy le classent dans le système rhomboédrique, tandis que MM. Mohs, Mitscherlich, Naumann, etc., prennent pour forme primitive un prisme rhomboïdal droit de 119° 35′, voisin, par conséquent, du prisme à base d'hexagone. Si ces divergences ne proviennent pas d'un malentendu, elles doivent tenir au trimorphisme de ces deux sulfures; ce serait le premier exemple d'isotrimorphisme

connu, et il aurait, en outre, cette propriété particulière d'obéir à la fois aux règles mentionnées plus haut, en ce que, parmi les trois formes, il y en aurait une régulière et une rectangulaire.

La théorie du polymorphisme et, en général, l'étude des rapports qui existent entre la composition et la forme, recevra de remarquables développements le jour où la chimie sera plus spécialement associée à la cristallographie. Les belles recherches de MM. Haidinger, Becquerel, de Senarmont, Ebelmen, etc., nous montrent tout ce qu'il y a à espérer de travaux exécutés sous ce point de vue. L'isomorphisme de l'acide arsénieux et de l'oxyde d'antimoine, exigé par toutes les analogies, serait encore voilé, si l'on ne s'était avisé d'examiner les formes cristallines de ces oxydes préparés par voie artificielle, et tout récemment M. Daubrée a pu établir l'isomorphisme de l'oxyde d'étain avec la brookite, et, par suite, l'isodimorphisme de l'acide titanique et de l'oxyde d'étain, en s'attachant à obtenir artificiellement de l'oxyde stannique.

Plus jeune que la chimie minérale, la chimie organique a été singulièrement négligée sous le rapport cristallographique. Les deux chlorures de naphtaline de Laurent sont les seules substances organiques dimorphes actuellement connues. Il en existe certainement d'autres, car il y en a un grand nombre qui sont formes limites. J'en rapporterai quelques-unes que j'ai eu occasion de constater.

J'ai décrit il y a sept ans (1) un acide particulier, *l'acide butyracétique*, produit par la fermentation de l'acide tartrique, et qui m'avait donné un sel de baryte parfaitement cristallisé que je représente par la formule

$$C^6H^5O^3\,BaO,\ HO.$$

M. Dumas confirma cette composition (2) et établit l'iden-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* août 1846.

(2) *Ib.*, tome XXV, page 781.

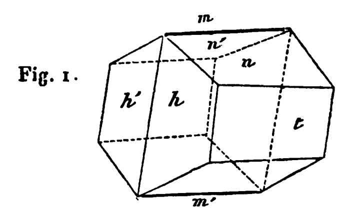
tité de mon acide avec l'acide métacétique qu'il venait d'obtenir en décomposant l'éther cyanhydrique par la potasse. Or, ce métacétate de baryte est une forme limite, et, s'il est dimorphe, sa seconde forme doit être un prisme rhomboïdal droit ainsi qu'il résulte de l'examen auquel je l'ai soumis et dont je place le résultat en regard des incidences que M. de la Provostaye avait prises de son côté.

Quelques-uns des angles que je n'avais pu observer sur mes prismes ont été recherchés sur des cristaux de métacétate de baryte préparés par le procédé de MM. Dumas, Malaguti et Leblanc.

Voici ces angles, *fig.* 1 :

			Mesures faites par M. de la Provostaye.	
$h : h'$....	97° 45′		$h : h'$.....	97° 30′
$n : n'$....	92 23			»
$n : m$....	136 32			»
$m : n'$....	136 10		$m : n'$.....	136 4
$t : h'$....	133 8		$t : h'$.....	133 0
$t : n$....	133 30		$t : n$.....	133 35
$n' : h'$...	116 25		$n' : h'$.....	116 25
$n' : h$....	117 10		$n' : h$.....	116 35

Fig. 1.



Notation des faces.

$m = o\,P$
$n = -P\infty$
$n' = +P\infty$
$h = \infty P$
$t = \infty P\infty$

Un autre exemple de formes limites qu'on peut encore

citer est celui du chlorure de chloroxéthose $C^4 Cl^5 O$, et du bromure de chloroxéthore $C^4 (Cl^3 Br^2) O$, que j'ai décrits dans ces *Annales* (1); ils obéiront, sans doute, à la règle du cube et seront alors isodimorphes.

Je rappellerai, de plus, le monohydrate de zinc HO ZnO, que j'ai décrit à la même occasion dans ces *Annales*, et qui cristallise en prismes rhomboïdaux voisins d'un prisme à base d'hexagone; on sait que cette dernière forme appartient à la brucite, minéral parfaitement caractérisé, composé d'après la formule HO MgO, et isomorphe, par conséquent, avec le monohydrate de zinc.

Parmi les autres propriétés physiques des corps polymorphes, il n'y a que la densité qui ait été étudiée d'une manière générale. Plus récemment, MM. Favre et Silbermann ont ajouté un chapitre important à l'histoire du polymorphisme en montrant que les variétés polymorphes d'une même subtance ont des chaleurs de combinaisons différentes, et que cette différence est, en général, de 40 unités de chaleur.

La chaux carbonatée est peut-être la seule substance polymorphe dont on ait étudié les propriétés physiques d'une manière complète; le tableau suivant en résume quelques-unes :

SUBSTANCES.	DENSITÉ.	DILATATION cubique.	CHALEUR de combinaison.	INDICE DE RÉFRACTION.
Spath d'Islande.	2,71 Dumas et Leroyer.	0,000018 H. Kopp.	308 Favre et Silbermann.	Rayon ordinaire 1,654 Rayon extraord. 1,483
Arragonite.....	2,931 Mohs.	0,000065 H. Kopp	269 Les mêmes.	Rayon ordinaire 1,693 Rayon extraord. 1,535

(1) 3e série; tome XXII, page 28.

On reconnaît dans ce tableau qu'à une densité plus grande correspondent un coefficient de dilatation et un indice de réfraction plus grands ; cette concordance n'est pas fortuite, elle paraît tenir à une loi plus générale qui embrasse toutes les propriétés physiques des corps polymorphes, car elle peut être constatée sur la forme cristalline toutes les fois que l'on peut comparer des substances isodimorphes.

La chaux carbonatée et ses isomorphes vont nous en fournir un exemple remarquable ; considérons d'abord la forme rhomboédrique, et mettons l'angle du rhomboèdre en regard avec la densité et le volume spécifique des carbonates correspondants, ainsi que l'a fait le premier M. Hermann Kopp :

SUBSTANCES.	FORMULES.	POIDS atomique.	DENSITÉ.	VOLUME spécifique.	ANGLE.
Spath d'Islande.	CO^2 Ca O.	50,00	2,72	18,30	105° 5'
Dolomie......	CO^2 (Mg, Ca) O.	46,00	2,78	16,50	106 15
Diallogite.....	CO^2 Mn O.	57,00	3,74	15,00	106 51
Sidérose.......	CO^2 Fe O.	57,00	3,76	15,10	107 0
Mésitin........	CO^2 (Mg, Fe) O.	49,8	3,37	14,70	107 14
Giobertite.....	CO^2 Mg O.	42,70	2,94	14,50	107 25
Smithsonite....	CO^2 Zn O.	62,00	4,40	14,00	107 40

Un volume spécifique plus grand est donc représenté par un angle plus grand ou par un angle plus petit si l'on prend l'angle complémentaire ; il en est de même des carbonates isomorphes de la forme de l'arragonite. Réduite à sa plus simple expression, cette forme est un prisme à quatre pans surmonté d'un biseau *c* ; *a* et *b* représentent les angles du prisme.

SUBSTANCES.	FORMULES.	ÉQUIVAL.	DENSITÉ.	VOLUME atomique.	ANGLES		
					a.	*b.*	*c.*
rragonite.....	CO^2 Ca O	50	2,93	17,0	116° 16′	63° 40′	108° 27′
unckerite.....	CO^2 Fe O	57	3,81	14,96	"	"	108 26
'omb carbon...	CO^2 Pb O	134	6,47	20,7	117 14	62 46	108 13
rontianite....	CO^2 Sr O	74	3,60	20,5	117 16	62 44	108 12
'itherite......	CO^2 Ba O	98	4,30	22,7	118 30	61 30	106 50

L'angle *c* de la junckerite de M. Dufrénoy est un angle de clivage; il n'a pu être déterminé qu'approximativement; d'après le tableau ci-dessus, cet angle doit dépasser celui de l'arragonite. Quoi qu'il en soit, il résulte de ces deux tableaux un rapprochement remarquable, et l'on voit entre autres que le plomb carbonaté et la strontianite, si rapprochés par les angles, le sont encore par leurs volumes atomiques.

M. Daubrée a constaté un parallélisme analogue entre la densité et les formes cristallines de l'oxyde d'étain et de l'acide titanique.

Ces rapprochements montrent à l'évidence ce qu'il y a eu de fécond dans cette idée de M. Graham, que la véritable cause du dimorphisme est la chaleur. Cette idée était une conséquence des travaux de M. Haidinger et de M. Mitscherlich; combattue d'abord par Berzelius, elle a été confirmée depuis par les expériences de M. H. Rose, et surtout par celles de MM. Favre et Silbermann. Les expériences de ces derniers sont d'ordre analytique, celles de MM. Haidinger et Rose fournissent la démonstration synthétique de cette influence.

Quand on fait cristalliser le sulfate de zinc à une température inférieure à 52 degrés centigrades, on obtient des prismes rhomboïdaux ordinaires; mais si, ainsi que l'a fait M. Haidinger, on fait cristalliser à une température plus

élevée, il se dépose des prismes de même composition que les précédents, mais de forme différente; ils appartiennent au système du prisme oblique symétrique. Refroidis brusquement, ces prismes obliques se convertissent en prismes droits.

Vers 15 degrés centigrades, le séléniate de zinc fournit des prismes isomorphes avec ceux du sulfate de zinc ordinaire : en exposant ces cristaux au soleil, M. Mitscherlich les vit se transformer en octaèdres à base carrée. Il fit des observations semblables sur le sulfate de nickel qui devient rhomboïdal vers 15 degrés centigrades, et tétragonal entre 15 et 20 degrés.

En général, les sulfates et les séléniates isomorphes et dimorphes, rapportés dans le grand tableau, fournissent des prismes droits rhomboïdaux à la température la plus basse, des octaèdres à base carrée à une température moyenne et des prismes obliques à une température plus élevée.

En versant une dissolution bouillante de chlorure de calcium dans une dissolution bouillante de carbonate d'ammoniaque, M. H. Rose obtint un précipité formé de prismes microscopiques d'arragonite; en faisant l'opération inverse, il vit en même temps se produire des rhomboèdres de spath. A froid, on ne vit se former que des rhomboèdres. En général, l'arragonite paraît se produire entre 0 et 100 degrés; en deçà et au delà de ces limites, la forme qui prend naissance est celle du rhomboèdre.

Une différence de quelques degrés dans la température suffit donc non-seulement pour faire passer un cristal d'une forme à l'autre, mais pour imprimer au groupement de ses atomes une modification tellement profonde, que ce cristal change de type et de propriétés. Mais il est des cas où le cristallopolymorphisme s'opère dans des conditions identiques de température et où il est difficile d'admettre l'intervention directe de la chaleur comme cause déterminante.

Ainsi, les changements de forme des sulfates à base magnésienne, obtenus sous l'influence de la chaleur, peuvent être réalisés sans qu'on fasse intervenir ce fluide d'une manière spéciale; la nature chimique du milieu dans lequel la cristallisation s'opère, supplée parfois à cette action de la chaleur en troublant l'équilibre moléculaire de la substance en voie de formation et en changeant la position relative de ses atomes.

En un mot, l'influence prédisposante que la nature de la dissolution excerce sur les faces du cristal, et qui a été découverte par Beudant, s'étend, selon moi, jusqu'aux angles, au point de favoriser, dans certains cas, le passage du cristal d'une forme à l'autre, et d'amener ainsi un changement dans le type cristallin.

J'ai été conduit à cette opinion en recherchant la cause des oscillations angulaires que j'avais observées sur le monohydrate de zinc, dont j'ai parlé plus haut (page 417); mais comme cet hydrate est insoluble dans l'eau, je ne pouvais pas m'assurer si cette singularité se maintient après plusieurs cristallisations.

Depuis lors, j'ai remarqué ces faits bien des fois; mais la substance sur laquelle j'avais pu faire des observations suivies est le bimalate d'ammoniaque, dont j'avais constaté l'isomorphisme avec le bitartrate correspondant examiné par M. de la Provostaye.

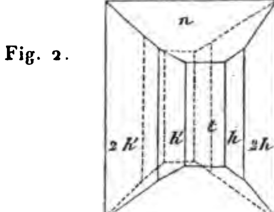
La forme primitive de ce bimalate est un prisme droit rhomboïdal, *fig.* 2, de 110 degrés, terminé par un biseau; en voici les angles comparés à ceux du bitartrate :

	Bimalate.	Bitartrate.
	° ′	° ′
H : H........	110 0	109 16
n : t..........	109 30	110 32
n : n..........	125 16	»
H : t..........	125 16	125 22
2h : 2h par derr.	138 54	»
2h : t........	114 0	»
h : 2h........	169 15	»
2h : H........	163 0	160 ½
n : H........	110 45	»

Notation des faces.

$$H = \infty P$$
$$2h = \infty \breve{P}2$$
$$h = \infty \breve{P}3$$
$$t = \infty \breve{P}\infty$$
$$n = \bar{P}\infty$$

Fig. 2.



Les angles tels que $h:h$, $2h:2h$, $n:t$, etc., que M. de la Provostaye ne donne pas, se déduisent aisément des autres mesures; ils sont tous d'accord avec ceux du bimalate.

Ces cristaux étaient colorés en jaune ou en brun. Dans certains d'entre eux, $\frac{n}{n}$ était de 109° 30′, dans d'autres cet angle était de 109 degrés et parfois de 108° 30′; l'incidence $\frac{n}{t}$ variait dans le même rapport, mais inversement: ainsi,

elle était de 125° 15′ quand $\frac{n}{n}$ était de 109° 30′, et elle devenait 125° 30′ et plus dans les autres.

Cependant tous ces cristaux offraient la même allure, seulement leur coloration n'était pas la même. Pour bien m'assurer que je n'opérais pas sur des substances différentes, je fis l'analyse de chacune de ces espèces de cristaux. L'une et l'autre ont fourni des nombres qui s'accordaient avec la formule

$$C^8 H^8 O^8 Az H^4 O + HO,$$

qui représente le bimalate d'ammoniaque pur.

La cause des variations des angles ne résidait donc point dans la composition atomique de la substance, et puisque cette cause était insaisissable à l'analyse chimique, je cherchai à la reconnaître par une autre voie.

En assortissant les prismes que je destinais aux analyses, je remarquai que ceux dont l'angle $\frac{n}{n}$ était maximum, jouissaient de la coloration la plus forte; il s'agissait donc de savoir si ce rapport était fortuit ou si la coloration des cristaux était liée aux incidences des faces; dans ce cas, la cause des variations était toute trouvée.

Les prismes aux angles 109° 30′, c'est-à-dire ceux qui jouissaient de la plus forte coloration, et qui paraissaient, par conséquent, les plus impurs, ces cristaux, dis-je, furent traités par l'eau distillée, et la dissolution, convenablement concentrée, fut abandonnée à la cristallisation; dès le lendemain, il s'y était formé des cristaux bien moins colorés, dont l'angle $\frac{n}{n}$ était descendu vers 109 degrés.

De même, l'angle $\frac{n}{t}$ avait augmenté d'une quinzaine de minutes.

Un second et un troisième traitement analogues au précédent, abaissaient de nouveau l'angle $\frac{n}{n}$ et augmentaient

celui de $\frac{n}{t}$; ces deux angles s'arrêtaient définitivement à 108°55′ pour $\frac{n}{n}$, et à 125°48′ pour $\frac{n}{t}$.

Les autres angles, tels que

$$\frac{t}{h}(\infty\, \breve{P}\infty : \infty\, \breve{P}^3), \quad \frac{h}{2h}(\infty\, \breve{P}^3 : \infty\, P^2), \text{ etc.},$$

éprouvaient des modifications correspondantes, et de même que les précédents, ils demeuraient constants du moment que les cristaux furent devenus parfaitement incolores.

Toute la matière colorante s'était accumulée dans les eaux mères, qui devinrent brunes et ne tardèrent pas à se couvrir de moisissures.

Ces expériences, répétées, ont toujours donné le même résultat; la coloration des cristaux de bimalate d'ammoniaque était donc bien réellement liée à leurs angles. En présence de ces faits, les variations qui viennent d'être mentionnées ne peuvent être attribuées qu'aux différentes conditions de pureté du bimalate, ou, ce qui revient au même, aux petites quantités de matières étrangères qui étaient interposées.

J'attribue les variations angulaires des cristaux de monohydrate de zinc aux mêmes causes. L'insolubilité de ce sel dans les différents véhicules, l'impossibilité où je me trouvais de le purifier par des cristallisations réitérées, ne me permit pas de faire, avec lui, les expériences auxquelles le bimalate d'ammoniaque se prêtait si facilement.

Voici maintenant des faits qui permettent de vérifier plus aisément la part d'influence qu'une substance étrangère peut exercer sur les cristaux qui se forment en sa présence : quand on abandonne à elle-même une dissolution de chlorure de cobalt contenant un excès de sel ammoniac, on obtient des cristaux de ce dernier, qui sont, en apparence, des cubes, mais dont les angles oscillent autour de 90 de-

grés; les oscillations sont parfois distantes de 1 degré à 1°30′, et pourtant ces cristaux ne renferment que 0,05 à 0,1 pour 100 de chlorure de cobalt. Le même fait a été observé sur des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque déposés en présence du bichlorure de platine, du chlorure de nickel, et sur des cristaux de chlorure de potassium, qui s'étaient formés dans la même circonstance.

Les observations qui viennent d'être rapportées et l'influence que j'attribue aux substances d'interposition amenées par le milieu dans lequel le cristal s'est formé, ont été confirmées, depuis, par divers savants. Dans ses recherches sur l'allantoïne (1), M. Wöhler a vu que l'allantoïne, extraite de l'urine de veau, cristallise dans des formes qui présentent l'allure générale des cristaux d'allantoïne retirés du liquide amniotique; cependant les premiers offraient des différences qui disparaissaient complétement quand, par un traitement convenable, on les eut débarrassés d'une substance étrangère qui s'y trouvait en quantité tellement minime, qu'elle échappait à l'analyse la plus minutieuse.

De son côté, M. G. Rose attribue au soufre du *tétradymite* (tellurure de bismuth) un rôle analogue. Le tétradymite cristallise en rhomboèdres de 81°2′; il présente le clivage des métaux rhomboédriques dont l'angle du rhomboèdre varie de 87°40′, l'angle du bismuth, à 84°52′, qui est l'angle de l'osmium. De 81°2′ à 84°52′, la différence est grande; malgré cela, M. G. Rose place le tétradymite parmi les métaux rhomboédriques, et le considère pour un de leurs isomorphes.

Il attribue l'écart angulaire au soufre que le tétradymite contient (2).

Des faits analogues ont été consignés par M. Hugard, dans un Mémoire (3) qui a été l'objet d'un Rapport fait par

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXX, page 232.
(2) *Journal für prakt. Chemie*, tome LI, page 165
(3) *Annales des Mines*, 1851.

M. Dufrénoy (1). En étudiant les formes cristallines de la strontiane sulfatée, M. Hugard a observé dans les angles de ce minéral des variations qui ne lui parurent pas exclusivement subordonnées au peu de netteté du clivage; et considérant que la strontiane sulfatée renferme des quantités variables de sulfate de chaux, de sulfate de baryte et de carbonate de chaux, il attribue les variations de l'angle à l'action des mélanges, et confirme, par conséquent, l'opinion que j'avais émise dès 1848 (2).

Ce qui porte encore M. Hugard à croire que la valeur de l'angle de la forme primitive peut varier dans de certaines limites, suivant la nature ou la quantité du mélange, c'est que les cristaux qui présentent la plus grande différence d'angle sont ceux qui sont les moins purs, chimiquement.

Ce fait de l'influence que les substances d'interposition exercent sur les angles des cristaux, constaté par quatre personnes, à l'insu l'une de l'autre, opérant sur des substances diverses et placées à des points de vue différents, est donc suffisamment établi pour que je puisse me croire fondé à voir dans cette influence une cause de polymorphisme géométrique. Comment agissent ces substances? Sans doute, en modifiant d'une manière quelconque les forces moléculaires qui président à la cristallisation, et en donnant aux molécules ce qui leur manquait pour franchir la distance qui sépare les deux formes voisines.

Le règne minéral nous fournit d'ailleurs de nombreux exemples à l'appui de cette opinion : les minéraux dimorphes de même nature se trouvent rarement réunis dans le même gisement; les matières étrangères qu'ils contiennent presque toujours diffèrent constamment par la quantité et par la composition. Les conditions dans lesquelles ces minéraux se

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tome XXXI, page 169.

(2) Sur une cause de variations dans les angles des cristaux; par M. J. Nicklès. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t XXVII, p. 270.)

sont formés ont pu différer; mais ce qui est vrai aussi, c'est que la nature chimique du milieu n'était pas la même dans les deux cas, puisque les substances d'interposition diffèrent.

Au reste, on peut directement s'assurer de cette influence que les substances d'interposition ou le milieu qui les fournit, exercent sur le type cristallin d'une substance dimorphe en voie de se concréter sous une forme géométrique. Tous les chimistes ont pu vérifier ce fait signalé par M. Mitscherlich, savoir que pour transformer le sulfate de potasse rhomboïdal en sulfate hexagonal, il suffit de le faire cristalliser en présence du carbonate de soude, et que l'on convertit le sulfate de nickel rhomboïdal en sulfate à base carrée en le faisant cristalliser dans de l'eau contenant environ moitié de son poids d'acide sulfurique concentré. Si ensuite on reprend par l'eau pure les prismes hexagonaux du sulfate de potasse ou les cristaux à base carrée du sulfate de nickel, c'est-à-dire si l'on enlève à ces cristaux les substances d'interposition, comme on l'a fait plus haut avec le bimalate d'ammoniaque, ces cristaux reprennent tout simplement leur forme première pour la quitter de nouveau dès qu'on les replace dans les conditions indiquées.

Une analyse comparative faite par M. Phillips avec les deux sulfates de nickel dont il vient d'être question, lui avait donné 2 pour 100 en plus pour le sel tétragonal.

Ce fait fournit une nouvelle preuve en faveur de l'influence que nous venons de signaler, et qui constitue la cause de polymorphisme sur laquelle j'ose appeler l'attention de la Faculté.

NOUVELLES RECHERCHES SUR L'AMMONIAQUE ATMOSPHÉRIQUE;

PAR M. J.-ISIDORE PIERRE.

Dans un premier travail, présenté à l'Académie des Sciences le 7 juin 1852, et inséré dans le neuvième volume des *Mémoires de la Société Linnéenne de Normandie*, j'étais arrivé au résultat suivant :

Dans le voisinage de Caen, sous l'influence presque constante de vents tendant à éloigner du lieu de l'observation les émanations qui auraient pu venir de la ville, on a trouvé dans l'air, comme moyenne de la saison d'hiver, plus de 4 ½ milligrammes d'ammoniaque par mètre cube d'air, c'est-à-dire environ 3 ½ millionièmes du poids de l'air.

Les expériences avaient duré cent dix-huit jours, répartis entre les mois de décembre 1851, janvier, février, mars et avril 1852, et avaient porté sur 2720 litres d'air.

Les expérimentateurs qui m'avaient précédé dans cette voie avaient toujours opéré sur un volume d'air beaucoup moins considérable (de 400 à 1100 litres), et cette circonstance a pu être l'une des principales sources des discordances que l'on observe entre les résultats obtenus.

Le lieu et le mode d'expérimentation, les circonstances atmosphériques, et beaucoup d'autres causes ont pu exercer également sur ces résultats une influence dont il serait assez difficile de se faire une idée dans l'état actuel de nos connaissances.

Dans tous les cas, on a tiré, de la présence ou de l'absence de l'ammoniaque dans l'air, des déductions agronomiques d'une certaine importance, qui demandent à être sévèrement contrôlées par des expériences multipliées.

C'est par ces considérations que je me suis décidé à reprendre la question, dans des conditions un peu différentes,

et en opérant sur une masse d'air plus considérable, 4015 litres, au lieu de 2720 litres.

Ces 4015 litres d'air ont été recueillis en cent soixante-neuf journées d'observations, réparties entre neuf mois différents, à des heures variables de la journée, depuis le 15 mai 1852 jusqu'au 1er avril 1853, inclusivement.

Le tableau ci-dessous indique, pour chaque mois :

1°. La quantité d'air prise entre 5 heures et 11 heures du matin ;

2°. Celle qui a été prise entre 11 heures du matin et 5 heures du soir ;

3°. La quantité d'air prise entre 5 heures et 11 heures du soir ;

4°. Enfin celle qui a été prise entre 11 heures du soir et 5 heures du matin.

NOMS DES MOIS.	ENTRE 5 et 11 h. du matin.	ENTRE 11 h. du m. et 5 h. du soir.	ENTRE 5 et 11 h. du soir.	ENTRE 11 h. du s. et 5 h. du matin.	TOTAL général.
	litres	litres	litres	litres	
Mai 1852	100	80	85	"	
Juin	35	35	25	"	
Juillet	275	230	350	5	4015 litres.
Août	235	160	235	5	
Octobre	10	5	"	"	
Janvier 1853	180	315	235	10	
Février	175	210	225	65	
Mars	180	225	275	35	
Avril	10	5	"	"	
Totaux	1200	1265	1430	120	

Les curieuses et intéressantes observations de M. Barral sur les eaux pluviales de Paris, dans lesquelles il a trouvé des quantités notables d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux, étaient de nature à faire penser qu'il ne serait pas inu-

tile de tenir compte des jours de pluie dans de pareilles recherches.

Le tableau qui suit donnera, pour chacun des neuf mois :

1°. Le nombre des jours pendant lesquels ont eu lieu les prises d'air;

2°. Le nombre des jours dans le courant desquels il est tombé soit de la pluie, soit de la neige;

3°. Le nombre des jours non pluvieux pendant une partie desquels on a eu des brouillards humides.

NOMS DES MOIS.	NOMBRE DE JOURS pendant lesquels ont eu lieu les prises d'air.	NOMBRE DE JOURS pendant lesquels il est tombé de la pluie ou de la neige.	JOURS NON PLUVIEUX pendant lesquels on a eu des brouillards humides.
	jours	jours	jours
Mai 1852.....	16	8	1
Juin.........	4	1	"
Juillet.......	30	9	4
Août.........	28	14	1
Octobre......	2	2	"
Janvier 1853.	29	16	3
Février.......	28	13	5
Mars.........	31	10	3
Avril.........	1	"	"

Comme la direction des vents peut avoir une influence sensible sur les résultats, surtout dans le voisinage d'une grande ville, j'ai fait, pendant les prises d'air, sept cent cinquante-deux observations de la direction des vents.

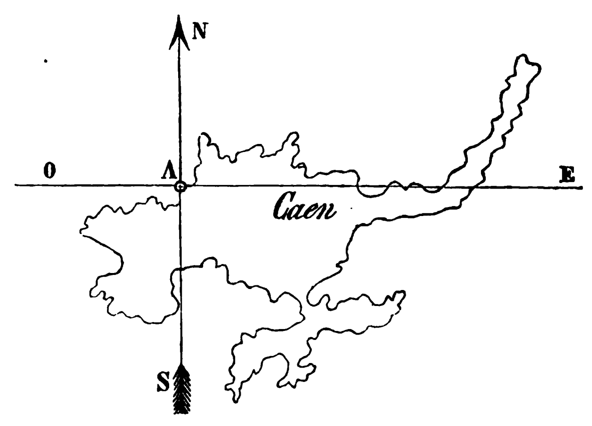
Ces observations se trouvent consignées dans un troisième tableau et réparties de la manière suivante :

DIRECTION du vent.	NOMBRE DE FOIS QUE LA DIRECTION DU VENT A ÉTÉ OBSERVÉE EN									TOTAL.
	Mai 1832.	Juin.	Juillet.	Août.	Octobre.	Janv. 1833.	Février.	Mars.	Avril.	
N.	"	"	39	17	"	27	29	35	"	147
N. 1/4 N.O. . .	"	2	14	6	"	3	4	8	"	37
N.N.O.	"	"	12	3	"	12	20	14	"	61
N.O.	5	2	9	17	"	11	30	10	"	84
O.N.O.	3	2	4	"	"	11	5	8	"	33
O. 1/4 N.O. . .	5	3	"	"	"	"	1	2	"	11
O.	"	"	"	"	"	3	3	5	"	11
O. 1/4 S.O. . . .	"	3	1	2	"	1	"	"	"	7
O.S.O.	1	3	1	3	"	9	4	13	2	36
S.O. 1/4 O. . . .	"	"	11	"	1	"	"	"	"	12
S.S.O.	6	7	2	17	2	22	2	11	1	70
S.O.	2	1	8	22	"	42	28	19	"	122
S. 1/4 S.O. . . .	"	3	1	25	"	1	"	2	"	32
S.	"	"	4	1	"	1	1	2	"	9
S. 1/4 S.E. . . .	"	"	2	"	"	"	"	1	"	3
S.S.E.	"	"	11	"	"	"	"	1	"	12
S.E.	"	"	4	1	"	"	"	"	"	5
E.	2	"	"	"	"	"	"	"	"	2
E.N.E.	3	"	"	"	"	"	"	"	"	3
N.E.	2	"	2	1	"	1	4	"	"	10
N.N.E.	2	"	2	2	"	1	3	2	"	12
N. 1/4 N.E. . .	4	"	15	7	"	2	1	4	"	33
Totaux. . . .	35	26	142	124	3	147	135	137	3	752

Pour qu'il soit plus facile de juger de l'influence de la direction du vent et de celle du voisinage de la ville, j'ai figuré, ci-joint, un petit croquis à vol d'oiseau de la ville de Caen, à l'échelle d'environ $\frac{1}{80000}$. Le lieu d'observation y est indiqué par la lettre A.

Il est facile de reconnaître, à l'inspection de la figure, que le poste d'observation se trouvait affranchi de l'influence des vents venant de la ville, tant que leur direction se trouvait comprise entre le nord nord-ouest et l'ouest; et comme la di-

rection du vent était toujours observée au moment où l'on commençait une nouvelle prise d'air qui durait environ deux heures, et que sur sept cent cinquante-deux observations des vents, trois cent vingt-neuf, ou près de la moitié, se trouvent comprises entre les limites que nous venons d'indiquer, il en résulte que près de la moitié de l'air soumis à l'expérience a dû être recueillie avant d'avoir pu passer au-dessus de la ville.



Je me suis servi du même appareil que dans mes précédentes recherches, et les tubes à boules avaient été, comme dans le premier cas, lavés avec le plus grand soin, après un traitement par l'acide azotique faible.

La plus grande vitesse d'aspiration n'a jamais dépassé 3 *litres* à l'heure; elle a été, le plus souvent, au-dessous de cette limite.

Le tube de plomb par lequel avait lieu la prise d'air débouchait à 3 mètres du sol, dans mes anciennes expériences; dans les nouvelles, on a porté la hauteur à $8^{m},10$.

Le lieu des observations actuelles est distant de 35 mètres environ du lieu des précédentes, et dans une position encore mieux aérée, encore mieux isolée des autres habitations.

L'ouverture du tube était placée à $1^{m},50$ en avant de la fenêtre d'une mansarde dans laquelle était installé l'aspirateur, comme dans les expériences dont j'ai rendu compte l'an dernier. L'ouverture de ce tube était retournée en bas, pour éviter l'introduction de la pluie.

La méthode que j'ai suivie pour le dosage de l'ammoniaque est la même que dans mon premier travail; c'est-à-dire qu'après avoir retiré des appareils à boules l'acide qui avait servi à l'absorption de l'ammoniaque, j'ai lavé ceux-ci à plusieurs reprises, avec le plus grand soin, avec une quantité connue d'eau distillée. Dans la liqueur acide provenant de la réunion des eaux de lavage et de l'acide primitif des appareils à boules, j'ai versé 30 gouttes de dissolution faible de chlorure de platine, et j'ai soumis le mélange à l'évaporation au bain-marie.

Lorsque la liqueur fut réduite à 2 ou 3 grammes, j'y ai ajouté encore une dizaine de grammes d'eau distillée, pour faciliter le dégagement de l'acide chlorhydrique; la quantité totale d'eau employée a été de 84 centimètres cubes.

Après cette dernière évaporation, j'ai versé dans la capsule qui contenait le résidu, presque sec et préalablement refroidi, un mélange d'alcool et d'éther contenant 1 volume d'éther pour 3 volumes d'alcool, puis j'ai abandonné le mélange du jour au lendemain, sous une cloche de verre, à l'abri des poussières. J'ai versé, sur un très-petit filtre de papier Berzelius, le contenu de la capsule, puis j'ai lavé la capsule et le filtre avec la même liqueur étheralcoolique, jusqu'à ce qu'il ne passât plus de chlorure de platine.

Grillé avec précaution dans une capsule de platine, le petit précipité obtenu a laissé un résidu de platine pesant $0^{gr},01625$, représentant $0^{gr},00294$ d'ammoniaque.

La même quantité du même acide chlorhydrique, traitée de la même manière, par la même quantité de la même dissolution du même chlorure de platine, de la même eau distillée, du même mélange alcoolique, filtré sur un filtre de

même poids et du même papier, n'a laissé qu'un faible résidu de platine pesant $0^{gr},00225$, équivalent à $0^{gr},00032$ d'ammoniaque.

» En défalquant de la quantité d'ammoniaque trouvée celle qui doit être imputée ici aux réactifs employés, on arrive au chiffre de $0^{gr},00262$ *d'ammoniaque pour* 4015 *litres d'air, soit à peu près* 65 *centièmes de milligramme par mètre cube, ou environ un demi-millionième du poids de l'air.*

Cette quantité d'ammoniaque ne représente que la *septième partie* de la proportion que j'en avais trouvée dans mes premières recherches.

Faut-il attribuer cette différence à ce que l'air aura réellement reçu moins d'ammoniaque dans la seconde période de temps que dans la première ? Faut-il l'attribuer à cette circonstance, que la prise a eu lieu, cette fois, à $5^{m},1$ plus haut que dans les premières observations, et sur un point moins abrité ?

Nous ne pourrions guère répondre à ces deux questions que par des conjectures.

On est tout naturellement porté à penser que, pendant les mois d'été, alors que les matières organiques fermentent plus activement, il devrait se disséminer dans l'air plus d'ammoniaque; et comme, parmi les neuf mois pendant lesquels se sont trouvées les nouvelles observations, se comprennent les mois de juin, juillet, août, on aurait pu s'attendre à trouver une quantité d'ammoniaque plus considérable que dans les mois d'hiver.

Mais, nous le répétons, les conditions n'ont pas été les mêmes :

1°. La prise d'air a eu lieu dans un lieu plus élevé de $5^{m},1$, et plus aéré;

2°. Il est tombé proportionnellement une bien plus grande quantité d'eau pendant la durée des observations;

3°. Enfin, une partie de la prise d'air a eu lieu dans une

saison où les organes foliacés des végétaux qui couvrent la terre ont pu exercer aussi une influence sensible.

La question des variations de la quantité d'ammoniaque répandue dans l'atmosphère exigerait encore de nombreuses recherches. Telles seraient :

1°. Des déterminations simultanées à diverses hauteurs, dans un même lieu;

2°. Des déterminations simultanées dans des lieux voisins, à l'air libre et sous des arbres en pleine végétation, à la même hauteur;

3°. Des déterminations en un même point, dans des saisons différentes, etc.

Ce sont des recherches qui me paraissent mériter l'attention des expérimentateurs, et que je me borne à indiquer aujourd'hui, sans savoir s'il me sera permis d'en exécuter une partie.

SUR LES ACIDES ANGÉLIQUE ET CINNAMIQUE;

PAR M. L. CHIOZZA.

Quand on traite l'essence de camomille romaine par de l'hydrate potassique, on observe trois phases bien distinctes dans la réaction. En premier lieu, l'essence se combine simplement avec la potasse en produisant une masse gélatineuse et rougeâtre d'où l'eau sépare de nouveau l'essence de camomille non altérée.

Si l'on continue à chauffer modérément ce premier produit, on voit bientôt s'établir une seconde réaction, accompagnée d'une élévation rapide de température; il se dégage de l'hydrogène mélangé aux vapeurs de l'hydrogène carboné de l'essence, et l'on obtient une masse saline presque sèche, qui consiste en angélate de potasse mêlé à l'excédant de potasse employée.

En décomposant le sel potassique par un acide dilué, l'acide angélique vient surnager sous forme d'une huile

légèrement colorée, qui se prend par le refroidissement en une masse de beaux cristaux.

Ces deux premières phases de la réaction avaient déjà été observées par M. Gerhardt, qui a indiqué la préparation de l'acide angélique au moyen de l'essence de camomille romaine; mais il arrivait souvent, dans les expériences de ce chimiste, que l'acide obtenu fut en quantité très-faible, par rapport à l'essence employée, et qu'il refusa de cristalliser.

Ayant voulu me procurer de l'acide angélique par le procédé que je viens d'indiquer, j'observai les mêmes phénomènes : l'acide restait souvent liquide, et, dans ce cas, il possédait une odeur pénétrante d'acide acétique cristallisable.

La production de cet acide fixa surtout mon attention. L'acide angélique est, en effet, homologue par sa composition des acides acrylique et oléique, et l'on sait que ces acides donnent de l'acide acétique sous l'influence des agents oxydants.

Il était naturel, d'après ces faits, de supposer que l'acide angélique appartient réellement à la même catégorie que les acides cités.

Pour en acquérir la certitude, j'ai soumis à l'action de la chaleur un mélange intime d'angélate et d'hydrate potassique. Dès que ce mélange a commencé à fondre, j'ai observé un dégagement d'hydrogène bien plus considérable que celui qui avait accompagné la transformation de l'essence en acide angélique.

Cette troisième phase de l'action de la potasse sur l'essence de camomille romaine, une fois commencée, il est difficile de l'arrêter, même en retirant la capsule du feu.

Quand le dégagement d'hydrogène eut cessé, je laissai refroidir la masse saline, et je la décomposai par de l'acide sulfurique.

Il ne se sépara, alors, plus la moindre trace d'acide angélique. Cet acide se trouvait remplacé par un mélange

d'acides acétique et propionique, qu'il a été facile de séparer du sulfate de potasse en soumettant le liquide à la distillation. La liqueur distillée ayant été saturée exactement par du carbonate de soude et concentrée à consistance sirupeuse, il s'y forma, du jour au lendemain, un dépôt abondant d'aiguilles brillantes d'acétate de soude.

Ce sel, purifié par la cristallisation et décomposé à chaud par du nitrate d'argent, a donné des lamelles éclatantes et légères, présentant tous les caractères ainsi que la composition de l'acétate d'argent.

$0^{gr},335$ de ce sel ont donné 0,229 d'argent.

$0^{gr},260$ du même sel ont donné 0,137 d'acide carbonique et 0,045 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C..............	14,3	14,3
H..............	1,9	1,8
Ag............	64,5	64,6
O..............	19,3	19,3
	100,0	100,0

L'eau mère, d'où l'acétate de soude s'était déposé, traitée à l'ébullition par une solution de nitrate d'argent, abandonne par le refroidissement un sel cristallisé en grains et en mamelons pesants, composés de fines aiguilles, faciles à laver par décantation.

$0^{gr},477$ de ce sel ont donné 0,284 d'argent.

$0^{gr},420$ du même sel ont donné 0,299 d'acide carbonique et 0,099 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C..............	19,4	19,8
H..............	2,6	2,7
Ag..............	59,5	59,6
O..............	18,5	17,9
	100,0	100,0

On voit, d'après ces chiffres, que le sel analysé était un propionate d'argent. Il en présentait du reste tous les caractères.

Cette métamorphose de l'acide angélique explique pourquoi, dans sa préparation au moyen de l'essence de camomille, il arrive souvent qu'on n'en obtienne que des quantités très-minimes; une augmentation de chaleur de quelques degrés suffit, en effet, pour déterminer le dédoublement de l'angélate en proponiate et en acétate.

On peut même, par ce moyen, se procurer aisément des quantités notables d'acide propionique dans un grand état de pureté.

Quand l'acide angélique n'est que partiellement décomposé, il reste en dissolution dans les acides acétique et propionique, et ce mélange vient former à la surface de la liqueur une couche oléagineuse et incristallisable qui présente une odeur pénétrante, offrant quelque analogie avec celle de l'acide valérianique.

Ayant communiqué les résultats précédents à M. Gerhardt, dans le laboratoire duquel je les avais obtenus, ce chimiste m'engagea à reprendre une expérience qu'il avait faite lui-même sur la réaction de la potasse alcoolique et de l'essence de camomille. Cette réaction lui avait donné un acide liquide, d'une odeur fétide semblable à celle de l'acide valérianique, et dont les sels d'argent et de baryte contenaient sensiblement les quantités de bases renfermées dans les valérates correspondants. Or, comme les angélates présentent la même composition à quelques millièmes près (l'acide valérianique renferme 2 atomes d'hydrogène de plus que l'acide angélique), M. Gerhardt soupçonnait que l'acide liquide pris par lui pour de l'acide valérianique, n'avait été que de l'acide angélique maintenu à l'état liquide par un peu d'acide acétique et d'acide propionique, et que, par conséquent, ses dosages se rapportaient à des angélates :

Dosages de M. Gerhardt.

		Calcul	
		pour la compos. des angélates.	pour la compos. des valérates.
Barium du sel de baryte...	40,5	40,7	40,3
Argent du sel d'argent....	51,9	52,1	51,7

En répétant l'expérience en question, j'ai trouvé entièrement fondée la supposition de M. Gerhardt.

Il est donc bien démontré que l'acide angélique qui par sa composition est homologue des acides acrylique et oléique, l'est également par ses propriétés.

L'action de la potasse sur ces trois acides s'exprime très-nettement par les équations suivantes :

$$C^3H^4O^2 + 2KHO = C^2H^3KO^2 + CHKO^2 + H^2,$$

Acide acrylique. Formiate de potasse.

$$C^5H^8O^2 + 2KHO = C^2H^3KO^2 + C^3H^5KO^2 + H^2,$$

Acide angélique. Propionate.

$$C^{18}H^{34}O^2 + 2KHO = C^2H^3KO^2 + C^{16}H^{31}KO^2 + H^2.$$

Acide oléique. Éthalate.

On connaît encore un acide qui, par sa composition, peut être considéré comme le cinquième terme de cette série, c'est l'acide damalurique $C^7H^{12}O^2$ de M. Stædler. Si son homologie avec les acides précédents existe réellement, il devra se transformer, par l'hydrate de potasse, en acides valérianique et acétique.

L'acide cinnamique présentant, avec l'acide benzoïque, les mêmes rapports que l'acide angélique avec l'acide propionique, j'ai été naturellement conduit à examiner s'il était susceptible de la même métamorphose.

On savait déjà que l'acide cinnamique donne de l'acide benzoïque sous l'influence des agents oxydants, mais on n'avait pas indiqué l'acide acétique parmi les produits de cette réaction.

Quand on chauffe du cinnamate de potasse avec un excès d'hydrate potassique, il se produit un dégagement abondant d'hydrogène, et l'acide cinnamique se transforme complétement en acides benzoïque et acétique; il se forme

en même temps un peu d'acide salicylique, mais cet acide provient de l'action secondaire de la potasse sur l'acide benzoïque. En achevant l'opération, comme dans le cas précédent, on obtient une solution aqueuse d'acides benzoïque et acétique dans laquelle la présence de ce dernier se manifeste par son odeur.

La séparation de ces acides offrant plusieurs difficultés, il m'a été impossible d'obtenir de l'acide acétique dans un état de pureté suffisant pour l'analyse. J'ai tenté en vain l'emploi des sels ferriques; l'acétate retient toujours un peu de benzoate dont la présence se manifeste dans la forme du sel d'argent.

Il suffit, en effet, d'ajouter une trace de benzoate d'argent à de l'acétate du même métal pour obtenir, au lieu de longues et brillantes lamelles, de petites concrétions tendres, mates et composées de fines aiguilles. Le sel argentique que j'ai obtenu présentait cette dernière apparence.

$0^{gr},165$ de ce sel ont donné 0,104 d'argent.

Ce qui donne, en centièmes :

		L'acétate exige	Le benzoate
Ag	63,0	64,6	47,1

Ainsi, le sel analysé était de l'acétate d'argent renfermant un peu de benzoate. Traité par l'acide sulfurique, il dégageait l'odeur pénétrante d'acide acétique; un mélange d'acide sulfurique et d'alcool en dégagea de l'éther acétique.

Enfin l'acide coumarique paraît se comporter de la même manière que l'acide cinnamique; toutefois je n'ai pas réussi à recueillir assez d'acide acétique parmi les produits de la potasse sur ce corps, pour pouvoir en constater la présence par l'analyse.

La métamorphose des acides cinnamique et coumarique en acides benzoïque ou salicylique et en acide acétique s'exprime par les équations suivantes :

$$C^9H^8O^2 + 2KH.O = C^2H^3KO^2 + C^7H^5KO^2 + H^2,$$
$$C^9H^8O^3 + 2KH.O = C^2H^3KO^2 + C^7H^5KO^3 + H^2.$$

COMBINAISONS DES ÉTHERS SULFHYDRIQUES ÉTHYLIQUE ET MÉTHYLIQUE AVEC CERTAINS CHLORURES MÉTALLIQUES ;

PAR M. A. LOIR.

On admet généralement que le mercaptan est un alcool dont tout l'oxygène est remplacé par du soufre, et que l'éther sulfhydrique se rattache au mercaptan, au même titre que l'éther simple à l'alcool.

Comme l'alcool et l'éther se combinent à certains chlorures métalliques, pour donner des composés cristallins, j'ai cherché à produire des combinaisons analogues avec le mercaptan et l'éther sulfhydrique des alcools éthylique et méthylique.

Ce premier travail, dont j'ai l'honneur de soumettre les résultats à l'Académie, a pour objet l'étude des combinaisons des éthers sulfhydriques éthylique et méthylique avec certains chlorures métalliques.

Combinaison de l'éther sulfhydrique éthylique avec le bichlorure de mercure $C^4 H^5 S, HGCl$.

Si, à une solution aqueuse de bichlorure de mercure, on ajoute quelques gouttes d'éther sulfhydrique, ou ses dissolutions alcooliques et éthérées, ou bien l'eau avec laquelle on lave cet éther, il se dépose par l'agitation de nombreuses aiguilles cristallines fines, entrelacées.

Quand la proportion d'éther sulfhydrique est trop forte, il se forme, au fond du vase dans lequel on opère, un dépôt visqueux blanc. Ce dépôt se change en aiguilles au contact d'une nouvelle solution de sublimé.

Ces aiguilles, présentant un volume considérable, ont été séparées par filtration du liquide surnageant, lavées à l'eau froide et à l'alcool, mises à sécher entre des feuilles de papier. On les a dissoutes dans l'alcool bouillant; cette so-

lution filtrée a donné, par refroidissement, de belles aiguilles cristallines, longues et déliées : redissoutes dans l'alcool bouillant, elles ont fourni, dans plusieurs opérations, plus de 50 grammes de la substance, qui ont servi à mes expériences.

Les lavages à l'eau froide et à l'alcool, la double cristallisation dans l'alcool bouillant, avaient pour objet d'enlever le bichlorure qui aurait pu se déposer en même temps, ce qui, du reste, n'était guère probable, car toutes les liqueurs employées étaient très-étendues.

Propriétés. — Le composé obtenu cristallise très-facilement en belles aiguilles incolores, réfractant fortement la lumière ; il répand une odeur très-désagréable : il est plus lourd que l'eau.

Chauffé au bain d'eau ou au bain d'huile, il commence à fondre à 82 degrés ; il est en pleine fusion à 90 degrés : c'est alors un liquide assez fluide, incolore, transparent, qui se prend, par refroidissement, en cristaux aiguillés rayonnant autour de divers centres. Si, après l'avoir fondu dans un bain d'huile, on élève sa température, il commence à se volatiliser à 110 degrés ; il forme alors une couronne blanche, sans condensation d'eau. A 145 degrés, il s'altère, le liquide devient de plus en plus visqueux, et brunit ; à 200 degrés, il est noirâtre ; des gouttes huileuses ruissellent le long du tube.

Chauffé dans un tube à la flamme de la lampe à alcool, après avoir présenté les phénomènes dont nous venons de parler, il se décompose entièrement ; il donne un résidu notable de charbon, du mercure métallique, des vapeurs blanches, épaisses et fétides. Ces vapeurs, à l'approche d'un corps enflammé, brûlent avec une flamme verte : il se produit de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique.

Mis sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique, d'abord il ne diminue pas sensiblement de poids ; néanmoins l'atmosphère de la cloche possède l'odeur désagréable d'é-

ther sulfhydrique. Après cinq ou six heures, les cristaux de la surface perdent leur transparence: alors, à partir de ce moment, l'analyse montre que, dans le composé restant, les proportions de chlore et de mercure sont devenues plus fortes. Quand il est exposé à l'air, il abandonne aussi de l'éther sulfhydrique, les cristaux de la surface devenant opaques; c'est probablement à une décomposition partielle analogue qu'est due l'odeur que présente ce corps.

L'alcool bouillant le dissout facilement, et le laisse déposer, par refroidissement, en belles aiguilles : il en est de même de l'éther et de l'esprit-de-bois. Par une évaporation lente de ces derniers véhicules, j'ai obtenu de beaux cristaux appartenant au système du prisme oblique à base rhombe; les angles mesurés au goniomètre de Wollaston sont :

Pour les pans entre eux...........	77° 12′
	103° 40′
	180° 52′
Pour les bases sur les pans.........	73° 10′

L'acide sulfhydrique le décompose; il se forme du sulfure de mercure. Si l'on opère cette décomposition par un courant d'hydrogène sulfuré sec agissant sur les cristaux, il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique, et il se condense de l'éther sulfhydrique.

L'acide nitrique l'attaque, même à froid; il se dégage des vapeurs rutilantes : la réaction n'est complète qu'à l'aide de la chaleur. Le liquide obtenu contient du chlore, du mercure, mais ne renferme pas d'acide sulfurique; c'est aussi ce que présente l'éther sulfhydrique avec l'acide nitrique.

L'acide sulfurique ne l'attaque pas à la température ordinaire; à l'aide de l'ébullition, il le dissout et se colore fortement en brun; il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique.

La potasse, la chaux, à l'état solide ou en dissolution,

jaunissent ses cristaux. Quand ces cristaux sont mêlés à froid dans un tube avec de la chaux vive, un courant d'hydrogène sec entraîne l'éther sulfhydrique.

Si l'on verse la solution éthérée de ce composé dans de l'ammoniaque, il se dépose du chloro-amidure de mercure: l'éther dissout l'éther sulfhydrique mis en liberté.

Composition. — Les cristaux soumis à l'analyse, préparés comme je l'ai indiqué, avaient été bien desséchés entre des feuilles de papier, et avaient été laissés deux ou trois heures sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique.

Dosage du mercure. — Le mercure a été dosé à l'état métallique et à l'état de sulfure, en précipitant par l'hydrogène sulfuré la dissolution aqueuse provenant du traitement par l'acide nitrique :

I. Substance employée $0^{gr},795$, mercure métallique 0,443, ce qui répond à 55,72 de mercure pour 100.

II. Substance employée $0^{gr},655$, mercure métallique 0,363, ce qui répond à 55,42 de mercure pour 100.

III. Substance employée $1^{gr},654$, sulfure de mercure 1,073, ce qui répond à 55,92 de mercure pour 100.

Moyenne........ $55^{gr},68$ de mercure pour 100.

Dosage du chlore. — Le liquide obtenu après l'action de l'acide nitrique a été précipité par le nitrate d'argent.

I. Substance employée $1^{gr},763$, chlorure d'argent fondu 1,402, ce qui répond à 19,63 de chlore pour 100.

II. Substance employée $1^{gr},285$, chlorure d'argent fondu 1,043, ce qui répond à 20,06 de chlore pour 100.

Moyenne......... $19^{gr},84$ de chlore pour 100.

Dosage du soufre. — Le soufre a été dosé à l'état de sulfate de baryte, formé en chauffant, dans un tube à analyse, le composé avec un mélange de carbonate de baryte et de nitrate de potasse. La calcination à une température élevée

du sulfate de baryte obtenu, chassait le mercure qui se trouvait mêlé avec lui.

I. Substance employée $0^{gr},7008$, sulfate de baryte 0,443, ce qui répond à 8,56 de soufre pour 100.

II. Substance employée $8^{gr},825$, sulfate de baryte 0,496, ce qui répond à 8,30 de soufre pour 100.

Moyenne.......... $8^{gr},43$ de soufre pour 100.

Dosage du carbone. — La combustion a été faite par le chromate de plomb. Le mercure volatilisé était condensé dans un tube contenant du chlorure de calcium.

I. Substance employée $0^{gr},861$, acide carbonique 0,401, ce qui répond à 12,70 de carbone pour 100.

II. Substance employée $0^{gr},754$, acide carbonique 0,350, ce qui répond à 12,65 de carbone pour 100.

Moyenne........ $12^{gr},68$ de carbone pour 100.

Dosage de l'hydrogène.—La matière a été brûlée par le chromate de plomb; on avait laissé, entre le bouchon du tube à analyse et le chromate, une longueur de 2 décimètres, non chauffée pour condenser le mercure; après la combustion, on a fait passer un courant d'air sec pour chasser l'eau condensée avec le mercure; le tube à condensation d'eau ne contenait pas de mercure.

Substance employée $1^{gr},7695$, eau 0,487, ce qui répond à 3,06 d'hydrogène pour 100.

Composition en centièmes.

	Résultats des analyses.	La formule $C^4H^6S,HgCl$ donne
Mercure.........	55,68	55,36
Chlore..........	19,84	19,67
Soufre.........	8,43	8,85
Carbone.........	12,86	13,33
Hydrogène.......	3,06	2,79
	99,69	100,00

La formule

$$(C^4 A^5 S, Hg Cl)$$

est celle qui fournit les nombres les plus rapprochés de ceux que donnent les analyses de ce corps.

Combinaison de l'éther sulfhydrique éthylique avec le bichlorure de platine $(C^4H^5S)^2$, $PtCl^2$.

Cette combinaison s'effectue dans les mêmes circonstances que la précédente; elle se présente sous la forme de petites aiguilles jaunes. Ces cristaux ont été séparés par filtration, lavés à l'eau et avec un peu d'alcool, desséchés entre des feuilles de papier et sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique.

Propriétés. — Le composé obtenu cristallise facilement en aiguilles d'une couleur jaune-orangé; il ne répand qu'une légère odeur, désagréable cependant; il est plus lourd que l'eau. Il fond à 108 degrés; c'est alors un liquide visqueux et rougeâtre. A une température plus élevée, il donne des vapeurs blanches fétides, brûlant avec une flamme verte, et produisant de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique. Si on le calcine dans une capsule, il brûle avec une flamme verte très-fuligineuse, et laisse un résidu de platine métallique.

Mis sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique, il ne diminue pas sensiblement de poids; au bout de douze heures, néanmoins, l'atmosphère de la cloche possède l'odeur de l'éther sulfhydrique; abandonné à l'air, il perd aussi un peu d'éther sulfhydrique.

Il est très-soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose, en partie par refroidissement sous forme de petits cristaux jaunes transparents; l'eau le précipite de sa dissolution alcoolique.

Le sulfhydrate d'ammoniaque le colore en brun.

L'acide nitrique l'attaque même à froid; il se dégage des

vapeurs rutilantes; le liquide restant contient du chlore, du platine, mais il ne renferme pas d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique ne l'attaque pas à froid; à l'aide de l'ébullition, la liqueur brunit fortement.

La potasse et les sels de potasse sont précipités abondamment par une dissolution alcoolique de ce composé.

Les sels de soude non précipités par une dissolution alcoolique de chlorure de platine, le sont par une dissolution alcoolique de ce composé; dans ce cas, le dépôt formé n'est pas dû seulement à la propriété que possède l'eau de précipiter la dissolution alcoolique de ce corps.

Composition. — Le composé soumis à l'analyse avait été préparé comme je l'ai indiqué, et avait été laissé pendant six heures sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique.

Dosage du platine. — Le platine a été dosé à l'état métallique après calcination.

I. Substance employée $0^{gr},195$, platine 0,073, ce qui répond à 37,44 pour 100 de platine.

II. Substance employée $0^{gr},205$, platine 0,0795, ce qui répond à 37,85 pour 100 de platine.

III. Substance employée $0^{gr},377$, platine 0,144, ce qui répond à 38,19 pour 100 de platine.

IV. Substance employée 0,3225, platine 0,122, ce qui répond à 37,82 pour 100 de platine.

Moyenne.... 37,81 de platine pour 100.

Dosage du chlore. — On a dosé à l'état de chlorure d'argent le chlore du chlorure de sodium, obtenu en calcinant, à une température très-élevée et longtemps soutenue, le composé avec du carbonate de soude pur privé d'eau.

I. Substance employée $0^{gr},319$, chlorure d'argent 0,34, ce qui répond à 26,34 pour 100 de chlore.

II. Substance employée 0,104, chlorure d'argent 0,114, ce qui répond à 26,52 pour 100 de chlore.

Moyenne.... 26,43 de chlore pour 100.

Dosage du soufre. — Le soufre a été dosé à l'état de sulfate de baryte, après combustion de la substance avec l'oxyde de cuivre, en suivant le procédé indiqué pour l'analyse des substances organiques sulfurées volatiles.

Substance employée $0^{gr},306$, sulfate de baryte 0,283, ce qui répond à 12,74 de soufre pour 100.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.—La combustion a été faite par le chromate de plomb.

Substance employée $0^{gr},294$, acide carbonique 0,203, ce qui répond à 18,84 de carbone pour 100.

Eau $0^{gr},122$, ce qui répond à 4,58 d'hydrogène pour 100.

Composition en centièmes.

	Résultats de l'analyse.	La formule $(C^4H^5S)^2,Pt+Cl^2$ donne
Platine.........	37,81	37,95
Chlore.........	26,43	27,38
Soufre	12,74	12,33
Carbone........	18,84	18,49
Hydrogène......	4,58	3,85
	100,40	100,00

La formule

$$(C^4H^5S)^2,Pt+Cl^2$$

est celle qui fournit les nombres qui se rapprochent le plus de ceux que donnent les diverses analyses de ce composé.

Combinaison de l'éther sulfhydrique méthylique avec le bichlorure de mercure $(C^2H^3S, HgCl)$.

Dans les préparations précédentes, on a substitué l'éther sulfhydrique méthylique à l'éther sulfhydrique éthylique, et l'on a obtenu des composés cristallins que l'on a purifiés de la même manière.

Propriétés. — Le composé obtenu avec le bichlorure de mercure est blanc, cristallin; il répand une odeur désagréable; il est plus lourd que l'eau. Il fond à 150 degrés :

c'est alors un fluide visqueux incolore, qui se prend, par refroidissement, en cristaux. Chauffé dans un tube, il donne un abondant sublimé blanc, un faible résidu de charbon, il se dégage des vapeurs blanches fétides. Ces vapeurs brûlent à l'approche d'un corps enflammé; la flamme est colorée en vert; il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique.

L'alcool, l'éther, l'esprit-de-bois le dissolvent à chaud et le laissent déposer, par refroidissement, en petites aiguilles.

Sous une cloche, au-dessus de l'acide sulfurique, il perd de l'éther sulfhydrique; il en est de même quand il est exposé à l'air.

L'acide sulfhydrique le colore en noir.

L'acide nitrique l'attaque à froid; il se dégage des vapeurs rutilantes; le liquide obtenu contient du chlore, du mercure, mais ne renferme pas d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique, même par l'ébullition, ne se colore pas comme avec les composés précédents.

La potasse, la chaux, à l'état solide ou en dissolution, le jaunissent.

La manière dont ce corps a été obtenu, les réactions qu'il présente, indiquent que sa composition doit répondre à celle du composé mercurique obtenu précédemment; en effet, le dosage du mercure correspond à celui que donnerait la formule

Dosage du mercure.

I. Substance employée $0^{gr},3335$, mercure métallique 0,2032, ce qui répond à 60,95 pour 100 de mercure.

II. Substance employée $0^{gr},3645$, sulfure de mercure 0,2585, ce qui répond à 61,13 pour 100 de mercure.

Moyenne....... 61,09 de mercure pour 100.

La formule

$$C^2H^3S, HgCl$$

donne 60,24.

Combinaison de l'éther sulfhydrique méthylique avec le bichlorure de platine $(C^2H^3S)^2$, $PtCl^2$.

Propriétés. — Ce composé, préparé comme les précédents, cristallise en aiguilles d'un jaune orangé; il répand une légère odeur; il est plus lourd que l'eau.

Chauffé dans une capsule, il brûle avec une flamme verte très-fuligineuse, en produisant de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique, et laisse un résidu de platine métallique.

Il est soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se précipite, par refroidissement, sous forme de petits cristaux jaunes.

Le sulfhydrate d'ammoniaque le colore en brun.

L'acide nitrique l'attaque, même à froid.

Sa dissolution alcoolique précipite les sels de potasse.

Dosage du platine. — A l'état métallique, prè s calcination :

I. Substance employée $0^{gr},178$, platine 0,075, ce qui répond à 42,52 pour 100 de platine.

II. Substance employée $0^{gr},2048$, platine 0,088, ce qui répond à 42,96 pour 100 de platine.

Moyenne........ 42,74 pour 100 de platine.

La formule

$$(C^2H^3S)^2Pt + Cl^2$$

donnerait 42,64.

Je n'ai pas cru qu'il était nécessaire, pour admettre les formules des deux derniers composés, de doser d'autres éléments que le mercure et le platine; les ressemblances de composition que présentent les composés analogues, éthylique et méthylique, m'autorisaient à ne pas aller au delà.

De plus, je désirais conserver cet éther sulfhydrique, dont la préparation est toujours longue et désagréable, pour étudier quelques-unes de ses combinaisons avec d'autres chlorures, combinaisons que je me propose de faire bientôt connaître.

ANALYSE

Qualitative et quantitative de l'iode, et de sa séparation du brome et du chlore au moyen de la benzine et de l'azotate d'argent;

PAR M. ED. MORIDE.

La benzine a la propriété de dissoudre l'iode partout où elle le rencontre à l'état de liberté.

La couleur qu'offre alors cette solution est d'un rouge vif. Elle devient d'autant plus foncée, qu'elle contient plus d'iode.

Lorsqu'on l'expose à l'air, l'iode se volatilise, et elle se décolore.

Vient-on à instiller quelques gouttes d'acide hypo-azotique dans un liquide contenant un iodure alcalin, et à y ajouter, après avoir opéré le mélange, 2 ou 3 grammes de benzine; si on agite fortement le tout, la benzine ne tarde pas à monter à la surface du liquide, en affectant une couleur magnifique due à l'iode qu'elle entraîne avec elle.

Cette réaction permet de constater, avec la plus grande facilité, la présence de 1 milligramme d'iode dans 4 litres d'eau.

Ni l'éther, ni les essences de lavande, de citron, de myrbanne, de térébenthine ne peuvent donner, dans de semblables circonstances, des renseignements aussi décisifs.

Le chloroforme employé, soit par la méthode de M. Rabourdin, soit par celle de M. Grange, dénote bien, il est vrai, dans beaucoup de cas, la présence de l'iode; mais sa sensibilité et la couleur qu'il acquiert sont loin d'être si concluants que les caractères qu'offre la benzine.

Dans des expériences conduites avec précaution, j'ai pu, par cette méthode, déterminer la présence de l'iode partout où la colle d'amidon en indiquait les traces, et toujours

l'emploi de la benzine m'a paru donner des résultats plus satisfaisants.

J'ajouterai à ces considérations, que si l'on peut, au moyen de la benzine, séparer de l'eau d'infiniment petites quantités d'iode, il est aussi très-facile de les doser quantitativement par l'azotate d'argent, ou le mercure métallique.

Voici comment j'opère :

Après avoir lavé à plusieurs reprises la benzine iodée dans l'eau distillée, je l'enlève avec une pipette, et je l'introduis dans un tube bouché, où je l'agite en contact de quelques gouttes d'une solution d'azotate d'argent, ou bien d'un poids connu de mercure, jusqu'à parfaite décoloration de la liqueur.

Je lave le précipité jaune d'iodure d'argent avec de l'alcool à 33 degrés, je le jette sur un filtre et je le traite comme on fait pour le chlorure d'argent qu'on veut peser.

Dans le second cas, j'agite le mercure, pesé à l'avance, dans la solution iodée, et j'en détermine l'augmentation de poids. On peut contrôler ces résultats en dissolvant par l'iodure de potassium en excès, le proto-iodure de mercure formé.

Le brome, les bromures additionnés d'acides azotique, hypo-azotique, ou chlorhydrique, étendus, ne colorent nullement la benzine; il en est de même du chlore et des chlorures. Le brome et le chlore restent dissous dans les eaux qui servent à laver la benzine, et on peut les en séparer à l'état de précipité blanc par l'azotate d'argent. La benzine entraînant l'iode sans avoir la propriété de dissoudre ni le brome ni le chlore, permet donc de séparer parfaitement l'iode de ces deux derniers corps, et de constater d'une manière précise la présence de chlorures ou de bromures dans l'iodure de potassium du commerce.

RECHERCHES SUR LA FERMENTATION GALLIQUE;

PAR M. E. ROBIQUET,
Professeur-agrégé de Physique à l'École de Pharmacie.

Extrait d'un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans sa séance du 5 juillet 1852.

Depuis que M. Pelouze a prouvé que l'acide gallique ne préexistait pas dans la noix de galle et n'était qu'une transformation du tannin, les chimistes ont cherché souvent quelles étaient les causes de cette curieuse métamorphose.

Mon père a le premier avancé (1) que la noix de galle contenait une substance particulière susceptible de convertir le tannin en acide gallique, *en présence de l'eau et à l'abri du contact de l'air*. M. Larocque (2) a démontré, de plus, que cette substance était un véritable ferment, qu'on pouvait isoler jusqu'à un certain point, en épuisant, par l'éther hydraté, la noix de galle de tout le tannin qu'elle contient. Cependant, on hésitait encore à prononcer le mot de fermentation gallique; car on savait que le tannin était susceptible de se convertir en acide gallique par le concours seul de l'eau distillée, et on ne s'expliquait pas nettement le rôle que pouvait jouer dans cette simple solution une plus ou moins grande quantité de poudre de noix de galle épuisée par l'éther. En effet, on pouvait dire que cette addition hâtait le moment de la transformation, mais n'en était pas la cause nécessaire.

Pour tâcher d'éclaircir cette question, je me suis d'abord appliqué à séparer les divers principes contenus dans la noix de galle, et voici la marche que j'ai suivie :

Un kilogramme de poudre de noix de galle a été épuisé,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXIV, page 385.
(2) *Journal de Pharmacie*, tome XXVII, page 197.

dans un appareil à déplacement, par l'éther hydraté, et a donné pour premier produit 540 grammes de tannin sec, que je désignerai désormais sous le nom de *tannin éthérique* A.

Un second traitement fait avec un mélange à parties égales d'éther hydraté et d'alcool à 86 centimètres (36° Baumé), a donné un produit pesant 270 grammes, que j'appellerai *tannin alcoolique* B.

Une fois l'alcool éthéré complétement déplacé, j'ai humecté le résidu avec 3 kilogrammes d'eau distillée, et j'ai porté ce mélange dans une étuve qui a été maintenue pendant douze heures à une température de 20 à 25 degrés centigrades : le magma avait au moins triplé de volume. Ayant continué le déplacement par de nouvelle eau distillée tiède, je remarquai que la liqueur écoulée précipitait abondamment par l'alcool, et je n'arrêtai l'opération que quand cette réaction eut cessé de se produire. Je réunis toutes les liqueurs et les précipitai par un grand excès d'alcool : j'obtins ainsi un volumineux caillot gélatiniforme qui, une fois lavé, exprimé et séché, pesait 31gr,50. Cette matière n'était autre chose que de la pectine contenant quelques traces d'alcool pectique C.

Le liquide surnageant le précipité pectique fut distillé, puis évaporé, et donna un extrait brun D pesant 25 grammes et renfermant des traces de tannin, de sels à base de potasse, et une énorme proportion d'extractif.

Le résidu de ces traitements fut épuisé par l'eau bouillante, et les liqueurs, simplement passées sur une toile, furent abandonnées à elles-mêmes dans un endroit frais. Après vingt-quatre heures, elles laissèrent déposer une poudre grisâtre donnant, avec l'eau iodée, une coloration violacée qui disparaissait par la chaleur. Examinée au microscope, cette poudre parut presque entièrement formée de granules d'amidon en partie désagrégés.

Lavée et séchée, elle pesait 4 grammes E.

Le liquide surnageant, ce dernier dépôt a donné, par évaporation à siccité, un extrait brun F pesant 17 grammes, qui n'a été l'objet d'aucun examen.

La poudre de noix de galle, ainsi épuisée, colorait encore légèrement l'eau bouillante et lui communiquait une saveur tout à fait semblable à celle du petit-lait. Cependant, la proportion de matières dissoutes était si minime, que je me suis borné à dessécher ce dernier résidu de tous les traitements précédents et à constater son poids, qui était de 85 grammes : ce n'était guère autre chose que du ligneux G.

En résumé, j'ai retiré de 1 kilogramme de noix de galle :

A.	Tannin éthérique	540^{gr},00
B.	Tannin alcoolique	270,00
C.	Pectine et acide pectique	31,50
D.	Extrait brun obtenu par l'eau tiède	25,00
E.	Dépôt amylacé	4,00
F.	Extrait brun obtenu par l'eau bouillante	17,00
G.	Résidu ligneux	95,00
		982,50

La perte est beaucoup trop forte, et ne peut s'expliquer que par la nécessité où je me suis trouvé d'employer beaucoup de temps et des proportions énormes de liquides pour arriver à un épuisement complet.

Revenons maintenant au précipité pectique C. J'ai constaté que ce précipité se dissolvait très-facilement dans l'eau chaude, et était transformé en acide pectique par les carbonates alcalins. Cet acide pectique, séparé au moyen de l'acide chlorhydrique, a été converti en acide mucique par l'acide nitrique.

Enfin j'ai constaté avec soin tous les caractères de la pectine, en insistant sur ceux qui la distinguent de la gomme,

car il m'a été impossible de préparer, avec de la noix de galle, de la pectine ou de l'acide pectique assez pur pour l'analyse.

Il m'importait de savoir si la pectine préexistait dans la noix de galle, ou si elle provenait de la pectose. Dans ce but, j'épuisai 2 kilogrammes de noix de galle en poudre par un mélange à parties égales d'éther et d'alcool (lequel mélange dissout très-rapidement le tannin), puis je continuai la lixiviation avec de l'eau tiède. Or, comme les premières portions de liqueurs aqueuses écoulées ne précipitaient point par l'alcool, il fut évident pour moi que la pectine ne préexistait pas. Cette expérience prouve également que la noix de galle ne contient pas de gomme libre en proportion sensible. Il s'agissait maintenant de constater le genre de transformation à la suite duquel la pectine prend naissance. J'arrêtai alors le déplacement; et ayant ajouté 5 kilogrammes d'eau à la masse précédente, je maintins ce mélange toute une journée à une chaleur de bain-marie égale à environ 25 degrés centigrades. Le magma prit un volume considérable, et donna, après expression, une liqueur dans laquelle l'alcool décelait très-facilement la présence de la pectine.

Éclairé par les belles observations de M. Fremy sur la fermentation pectique, il ne m'était pas difficile de deviner que la noix de galle contenait de la pectose qui, sous l'influence de l'eau, de la chaleur et de la pectase, se changeait en pectine.

Restait à savoir si la pectase ou ferment pectique existait dans la noix de galle à l'état soluble ou à l'état insoluble.

Or je me suis assuré, par des expériences multipliées et faciles à prévoir, que la noix de galle contient ce ferment sous ces deux états, mais que la variété soluble y existe en bien moindre proportion que la variété insoluble.

Le tannin sec, tel qu'il est obtenu lorsqu'on épuise la noix de galle par l'éther hydraté, retient de la pectase inso-

luble; et il est facile de le prouver en abandonnant à elle-même pendant deux ou trois jours, dans un endroit frais, une solution faite avec : tannin, 1 partie; eau distillée, 4 parties. Il se dépose des flocons albuminoïdes qui ne sont autre chose que de la pectase insoluble. Il est encore plus facile d'obtenir cette pectase insoluble en opérant sur le tannin éthérique liquide tel qu'il s'écoule de l'appareil à déplacement.

J'ai constaté aussi que la pectase de la noix de galle convertissait très-facilement en acide pectique la pectine chimiquement pure préparée d'après le procédé de M. Fremy, avec le suc de poires très-mûres et l'alcool.

D'un autre côté, si l'on purifie le tannin de tout corps étranger par la méthode de M. Guibourt, et qu'on prépare avec ce produit une solution aqueuse, on pourra la conserver des mois entiers sans altération; mais si l'on ajoute quelques centigrammes de pectase préparée avec le suc de navets ou avec la noix de galle, aussitôt s'opérera la transformation du tannin en acide gallique et en un principe que M. Strecker pense être du sucre, mais que je crois être plutôt analogue à la gomme arabique. C'est, du reste, un point très-délicat, sur lequel je me propose très-prochainement de revenir.

Quoi qu'il en soit, le tannin est une copulation d'acide gallique et *d'une substance neutre très-voisine des sucres et des gommes*, qui, sous l'influence de certains agents (principalement les acides minéraux), se transforme en sucre véritable, susceptible lui-même de donner, par les ferments, de l'alcool et de l'acide carbonique, et de l'alcool.

J'ai fait aussi quelques expériences dans le but de connaître la nature du liquide visqueux provenant du traitement du tannin par l'éther aqueux, et qu'on désigne généralement sous le nom de *tannin liquide*. M. Pelouze avait prouvé que ce tannin liquide n'était autre chose qu'une so-

lution très-concentrée de tannin dans l'eau, retenant mécaniquement plus ou moins d'éther sulfurique. Cependant, plusieurs chimistes inclinaient à penser que ce produit était un véritable *éther tannique*, et fondaient leur opinion sur les considérations suivantes :

1°. Au moment où l'on humecte la poudre de noix de galle avec l'éther hydraté, il se développe une quantité de chaleur très-appréciable au thermomètre ;

2°. Le tannin liquide ne se sépare pas en ses deux principes constituants, lorsqu'on l'agite avec de l'eau froide.

Ces raisons sont à première vue très-concluantes ; car la chaleur dégagée indique presque toujours une véritable combinaison chimique, et, de plus, si le tannin sirupeux n'est autre chose qu'une simple solution de tannin dans l'eau, retenant mécaniquement plus ou moins d'éther, pourquoi donc une pareille dissolution ne se mêle-t-elle pas à de nouvelles proportions d'eau ? J'ajouterai, de mon côté, que quand on soumet le tannin sirupeux à un froid de — 15 à — 20 degrés centigrades, on le voit s'éclaircir tout à coup, tandis qu'une solution faite avec : tannin sec, 3 parties, et eau distillée, 2 parties, et soumise à la même température, se solidifie complétement.

Cependant, en examinant les choses d'un peu plus près, on voit qu'il est impossible d'admettre, dans le tannin liquide, l'existence de l'éther tannique. En effet, si un froid de — 20 degrés centigrades est sans action sur le tannin liquide, il n'en est plus de même lorsqu'on abaisse la température jusqu'à — 30 degrés centigrades, car alors le liquide se sépare en deux couches : l'une est de l'éther, l'autre du tannin dissous dans l'eau (1). De plus, le tannin liquide chauffé au bain-marie se décompose, vers 50 degrés

(1) Ce froid a été obtenu avec le mélange de chlorure de calcium et de neige préparé par la méthode de M. Person (*Annales de Chimie et de Physique*, 3 série, tome XXIV, page 257).

centigrades, en tannin sec et éther; quand on le distille avec une solution concentrée de potasse caustique, il ne passe encore autre chose, dans le récipient, que de l'éther sulfurique. Enfin, de quelque manière qu'on s'y prenne, on ne peut obtenir d'amide avec l'ammoniaque et ce prétendu éther tannique. Ce serait, il faut l'avouer, un singulier éther composé, que celui qui se dédoublerait, par la simple action de la chaleur, en acide et éther, et qui, par la potasse, ne donnerait pas une trace d'alcool. Quant au dégagement de chaleur observé au moment du mélange de l'éther hydraté et de la poudre de noix de galle, c'est un simple phénomène d'hydradation qui ne se produit plus quand on a exposé la noix de galle quelque temps à l'humidité.

Ainsi l'opinion de M. Pelouze reste entière, et les faits qui précèdent ne font que la confirmer.

Résumé.

1°. La noix de galle contient (en outre du tannin et des autres principes déjà signalés par les chimistes) de la pectose et de la pectase. Ce dernier ferment y existe à l'état insoluble et à l'état soluble : il agit à la fois sur la pectose pour la transformer en pectine, et sur le tannin, qu'il dédouble en acide gallique et en corps neutre voisin des sucres et des gommes. La présence de l'eau et une température de 25 à 30 degrés centigrades sont nécessaires à cette réaction, qu'on doit, avec M. Larocque, désigner sous le nom de *fermentation gallique*, sans oublier toutefois qu'elle se confond avec la fermentation pectique.

2°. Le tannin éthérique ordinaire contient assez de pectase pour éprouver la fermentation gallique, lorsqu'on abandonne à elles-mêmes ses solutions aqueuses; mais si on a soin de purifier le tannin ou de l'exposer longtemps à la chaleur de l'eau bouillante, la métamorphose ne s'accomplit plus, et ses dissolutions se conservent indéfiniment en vases clos.

3°. Il est tout aussi facile de convertir en acide pectique

la pectine des fruits, au moyen de la pectase retirée de la noix de galle, que de transformer le tannin en acide gallique avec la pectase retirée du suc de racines nouvelles, et en particulier des racines de navets peu développés.

4°. Le tannin liquide ne peut être considéré comme un éther tannique, mais bien comme une simple juxtaposition d'eau d'éther et de tannin en proportion indéterminée, ainsi que M. Pelouze l'avait établi le premier.

SUR LA SÉPARATION DE QUELQUES OXYDES MÉTALLIQUES;

PAR M. FLAJOLOT,

Ingénieur des Mines.

Impossibilité de séparer le cuivre du zinc et du nickel par l'hydrogène sulfuré. — Dans le courant de l'année 1851, on a découvert dans la province d'Alger plusieurs gisements de cuivre gris, renfermant un assez grand nombre de variétés de ce minéral. J'entrepris, à cette époque, d'analyser toutes ces variétés; mais à peine avais-je commencé ce travail, que je m'aperçus qu'il était impossible de séparer exactement le cuivre du zinc et du nickel en le précipitant par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acide, car le sulfure de cuivre entraînait toujours avec lui des quantités notables de sulfure des autres métaux.

Peu de temps après, cette impossibilité a été mise hors de doute par les expériences de MM. Rivot et Bouquet, qui ont aussi indiqué un moyen de séparer le cuivre du zinc; mais le procédé décrit par ces chimistes ne pouvant être employé pour séparer le cuivre du nickel, le problème de l'analyse des cuivres gris n'était pas encore résolu, et j'ai dû chercher, parmi les composés qu'on n'a pas encore employés dans l'analyse chimique, des réactifs capables d'effectuer cette séparation.

Moyens de séparation. — L'hyposulfite de soude et l'acide iodhydrique m'ont donné des résultats d'une exactitude remarquable. Le second réactif permet de séparer le cuivre non-seulement du zinc, du nickel, du cobalt, mais encore de l'arsenic et de l'antimoine; de sorte qu'il est très-facile d'isoler le cuivre au moyen de cet acide dans presque tous ses minerais.

Précipitation du cuivre par l'hyposulfite de soude. — Au moyen de l'hyposulfite de soude, on peut séparer avec une précision que l'on atteint rarement dans l'analyse chimique, le cuivre de toutes les substances dont les dissolutions acides ne sont point précipitées par l'hydrogène sulfuré. Quand, dans une dissolution acide d'un sel de cuivre, maintenue à la température de l'ébullition, on verse de l'hyposulfite de soude, la totalité du cuivre se précipite à l'état de sulfure Cu^2S, tandis qu'il se forme du sulfate de soude, et un des acides du soufre qui, pour la même quantité d'oxygène que l'acide hyposulfurique, renferment une plus forte proportion de soufre. Voici comment on doit opérer :

Il est bon que la dissolution renfermant le cuivre à précipiter ne renferme pas d'acide chlorhydrique, et que très-peu d'acide nitrique; c'est pourquoi il faut l'évaporer avec de l'acide sulfurique, de manière à expulser les deux autres acides. On ajoute alors de l'eau, et, dans cette dissolution qu'on maintient bouillante, on verse de l'hyposulfite qu'on a dissous dans de l'eau, jusqu'à ce qu'il cesse de se former un précipité noir. Quand le précipité se rassemble au fond du matras, et que la liqueur qui le surnage ne tient plus que du soufre en suspension, c'est une preuve que la totalité du cuivre est précipitée. On recueille le précipité du cuivre sur un filtre, on le lave à l'eau bouillante, et on le traite par la méthode ordinaire pour le convertir en oxyde de cuivre. Ce précipité est du sous-sulfure de cuivre Cu^2S; il est très-peu volumineux; il se lave rapidement, et ne s'oxyde

pas par le lavage, de sorte qu'il n'est pas même nécessaire d'ajouter de l'hydrogène sulfuré à l'eau qu'on emploie pour le laver. On pourrait d'ailleurs prendre ce surcroît de précaution sans inconvénient.

On précipite par les méthodes ordinaires, les autres métaux contenus dans la liqueur séparée du sulfure de cuivre, après avoir fait bouillir celle-ci avec de l'acide nitrique, afin de détruire l'acide sulfuré qui s'est formé par la réaction de l'hyposulfite alcalin sur le sel de cuivre.

L'hyposulfite de soude du commerce n'est pas suffisamment pur pour cette opération ; mais il le devient en ajoutant un peu de carbonate de soude à sa dissolution et la filtrant.

J'ai dit qu'il était bon que la dissolution dont on doit précipiter le cuivre ne renfermât pas d'acide chlorhydrique ni d'acide nitrique, mais cela n'est pas indispensable. En ajoutant de l'acide sulfurique, ce qui est toujours nécessaire, et en versant de l'hyposulfite de soude, comme il a été dit plus haut, on précipite encore la totalité du cuivre; mais il faut, dans ce cas, une quantité de réactif infiniment plus considérable que dans le premier cas, car l'acide chlorhydrique détermine la formation du chlorure cuivreux $Cu^2 Cl$, qui ne se décompose que difficilement et qu'à la faveur d'un excès très-considérable du réactif précipitant.

L'acide nitrique et l'hyposulfite se détruisent mutuellement à chaud avec une grande violence et avant qu'il se précipite la moindre parcelle de cuivre. Cet acide a donc pour effet de détruire en pure perte une grande quantité du réactif; voilà pourquoi il est bon d'en chasser préalablement la plus grande partie.

Vérification du procédé.

Preuves de l'exactitude de cette méthode.—1°. J'ai dissous dans l'acide nitrique :

Cuivre pur.........	0^{gr},908
Oxyde de zinc.......	0^{gr},392

Le cuivre a été précipité comme il vient d'être dit, et le sulfure de cuivre a été dissous dans l'eau régale. La dissolution a été neutralisée par du carbonate de soude, puis additionnée d'ammoniaque. Je l'ai fait ensuite bouillir avec de la potasse, et l'oxyde de cuivre s'est précipité. L'oxyde de cuivre obtenu de cette manière est beaucoup moins volumineux et bien plus facile à laver que celui que l'on précipite dans une liqueur non ammoniacale. La liqueur séparée par la filtration du sulfure de cuivre a été traitée par l'acide nitrique, puis le zinc en a été précipité par du carbonate de soude.

J'ai obtenu ainsi, en prenant pour l'équivalent du cuivre le nombre 395,6 :

Oxyde de cuivre...	1^{gr},137	contenant 0,9073 de cuivre.
Oxyde de zinc.....	0^{gr},392	

2°. J'ai dissous dans l'eau régale :

Cuivre pur.............	1^{gr},112
Oxydes de nickel et de cobalt.	0^{gr},514

J'ai ajouté, quand la dissolution a été complète, de l'acide sulfurique étendu d'un égal volume d'eau, et j'ai fait bouillir jusqu'à expulsion des deux autres acides, en inclinant le col du matras afin d'éviter les projections; puis, en opérant comme il a été dit, j'ai obtenu :

Oxyde de cuivre............	1^{gr},392	contenant 1,1118 de cuivre.
Oxydes de nickel et de cobalt..	0^{gr},515	

3°. Enfin, j'ai dissous dans l'eau régale 1^{gr},027 de cuivre avec des oxydes de manganèse, de fer, de zinc, de cobalt et de nickel; j'en ai séparé le cuivre comme dans les deux cas précédents, et j'ai trouvé 1^{gr},286 d'oxyde correspondant à 1^{gr},0262 de cuivre métallique.

Ces vérifications prouvent que la méthode de précipitation du cuivre par l'hyposulfite de soude est rigoureusement exacte.

Précipitation du cuivre par l'iode dissous dans l'acide sulfureux.—La seconde méthode de précipitation du cuivre est fondée sur l'insolubilité de l'iodure de cuivre Cu^2I dans l'eau acidulée par de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique, et contenant un excès d'acide sulfureux. On ne réussit pas à précipiter le cuivre en totalité de ses dissolutions en y versant de l'acide sulfureux et de l'iodure de potassium, car un faible excès de ce réactif redissout toujours de l'iodure de cuivre en quantité qui n'est jamais négligeable. On ne réussit pas davantage en employant l'acide iodhydrique si la dissolution cuivrique renferme de l'acide chlorhydrique; mais si, dans du sulfate ou du nitrate de cuivre, on verse d'abord une assez grande quantité d'acide sulfureux, puis de l'acide iodhydrique, on peut précipiter le cuivre de manière à ce qu'il n'en reste que des traces impondérables en dissolution.

Il est très-facile de préparer l'acide iodhydrique dont on a besoin pour cet usage, en dissolvant de l'iode dans de l'acide sulfureux. Il résulte du mélange de ces deux corps, de l'acide iodhydrique et de l'acide sulfurique, et ce dernier ne nuit en rien au succès de l'opération.

Voici les détails de l'expérience :

La matière renfermant du cuivre doit être dissoute dans de l'acide nitrique : on évapore la dissolution de manière à chasser la plus grande partie de l'acide en excès; on ajoute alors de l'eau, et s'il y a de l'antimoine, on y met aussi de l'acide tartrique. Après une digestion suffisante, on filtre s'il y a un résidu, après quoi l'on verse d'abord de l'acide sulfureux en quantité suffisante, puis de l'iode dissous dans de l'acide sulfureux. Il faut avoir soin de verser la dissolution d'iode par petites portions et de s'arrêter quand il cesse de se former un précipité, car un trop grand excès d'acide

iodhydrique pourrait redissoudre un peu d'iodure de cuivre, dont la quantité serait cependant à peine appréciable. On ne doit filtrer la liqueur qu'après l'avoir laissée en repos pendant douze heures au moins. Pendant le lavage de l'iodure de cuivre, il faut verser l'eau sur le filtre avec quelques précautions, car le précipité a une grande tendance à s'élever contre le filtre et à déborder par dessus. Quand cet accident arrive, on en est quitte pour recueillir sur un autre filtre, après le lavage, la faible quantité d'iodure de cuivre qui a débordé.

Le précipité peut être recueilli sur un filtre pesé et desséché, comme on le fait pour le sulfure d'antimoine; la dessiccation achevée, on en détermine le poids, puis on en déduit, par le calcul, la quantité de cuivre qu'il contient. Mais il vaut mieux le redissoudre pour en précipiter le cuivre par la potasse. A cet effet, on peut l'attaquer par l'eau régale, exactement de la même manière que s'il s'agissait du sulfure de cuivre. On peut encore le mettre avec le filtre dans un verre et y verser de l'ammoniaque, qui le dissout rapidement. On le laisse exposé à l'air pendant plusieurs heures, afin que l'ammoniure de tout oxyde de cuivre qui s'est formé, s'oxyde complétement; puis l'on filtre et l'on fait bouillir la liqueur avec de la potasse, jusqu'à ce que l'oxyde de cuivre soit complétement précipité. Il existe encore un autre moyen de dissoudre l'iodure de cuivre, et c'est à celui-ci que je donne la préférence. Il consiste à faire tomber l'iodure dans un matras en perçant le filtre et y projetant de l'eau; on y introduit le filtre lui-même et l'on y fait arriver un courant de chlore. La dissolution s'opère rapidement; quand elle est complète, la liqueur contient du chlorure de cuivre $CuCl$, de l'acide iodique et de l'acide chlorhydrique. On en précipite l'oxyde de cuivre par la potasse.

Vérification du procédé.

Preuve de l'exactitude de cette méthode. — 1°. J'ai dissous dans de l'acide nitrique :

Cuivre pur...........	1^{gr},065
Oxyde de zinc.........	0^{gr},452

La dissolution a été évaporée presque à sec, puis étendue d'eau et traitée comme il a été dit. Après avoir précipité et séparé le cuivre, j'ai fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur filtrée, afin de m'assurer s'il n'était pas resté de cuivre en dissolution. Il s'est formé un léger précipité de soufre, à peine coloré en jaune grisâtre par du sulfure de cuivre. Je l'ai recueilli sur un filtre et calciné. Son poids n'était pas appréciable à la balance; mais, au moyen d'une dissolution fort étendue de sulfure de sodium, j'ai trouvé que ce précipité contenait $\frac{2}{5}$ de milligramme de cuivre, quantité négligeable dans toutes les analyses.

L'iodure de cuivre converti en oxyde a donné 1^{gr},334 contenant 1^{gr},0645 de cuivre, et en précipitant le zinc par le carbonate de soude, j'ai trouvé, après la calcination du carbonate de zinc, 0^{gr},452 d'oxyde.

2°. J'ai dissous dans de l'eau régale :

Cuivre pur...........	0^{gr},980
Oxyde de nickel.......	0^{gr},501

J'ai ajouté de l'acide sulfurique et fait bouillir de manière à chasser la totalité d'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique; puis, j'ai précipité le cuivre comme dans le cas précédent. J'ai obtenu :

Oxyde de cuivre..	1^{gr},227	contenant 0,979 de cuivre.
Oxyde de nickel...	0^{gr},500	

La dissolution, séparée de l'iodure de cuivre par la filtration, a été traitée par l'hydrogène sulfuré, comme pré-

cédemment, et j'ai reconnu qu'il était resté en dissolution $\frac{3}{5}$ de milligramme de cuivre.

3°. Enfin, j'ai dissous $1^{gr},244$ de cuivre dans de l'acide nitrique. J'y ai ajouté du carbonate de manganèse, du fer, de l'oxyde de zinc, du sulfate de nickel, du nitrate de cobalt, de l'acide arsénieux et de l'antimoine métallique. L'excès d'acide a été évaporé, et j'ai ajouté de l'eau et de l'acide tartrique; quand la dissolution a été complète, j'en ai précipité le cuivre à l'état d'iodure. Cet iodure de cuivre a donné $1^{gr},557$ d'oxyde, contenant $1^{gr},2428$ de cuivre métallique. Les autres métaux n'ont point été dosés; je me suis contenté de rechercher le cuivre dans leur dissolution, et je n'en ai pas trouvé de trace. L'iodure de cuivre avait entraîné un peu de fer, qui a été séparé à l'état de sesquioxyde par l'ammoniaque. Le poids de cet oxyde n'était que de $0^{gr},001$, quantité négligeable dans beaucoup d'analyses.

Il résulte de ces expériences que l'iode dissous dans l'acide sulfureux précipite le cuivre dans le sulfate et le nitrate, additionnés d'acide sulfureux en excès, plus complétement que l'acide sulfurique ne précipite la baryte de ses dissolutions, car, dans 200 grammes de dissolution de nitrate de cuivre, il n'est resté, après la précipitation du cuivre par l'acide iodhydrique, que $0^{gr},0004$ de ce métal, tandis que, dans une égale quantité de chlorure de barium précipité par l'acide sulfurique, j'ai trouvé près de $0^{gr},002$ de sulfate de baryte.

Ce moyen de séparation du cuivre est donc aussi exact que la plupart de nos procédés analytiques les plus rigoureux.

Séparation du cuivre et du mercure. — Le procédé précédent ne peut servir à séparer le cuivre du mercure. Cette séparation peut se faire en neutralisant la dissolution des deux métaux par le carbonate de soude, ajoutant du cyanure de potassium en quantité suffisante pour redissoudre le cyanure de cuivre qui s'était d'abord précipité, puis ver-

sant du sulfhydrate d'ammoniaque qui ne précipitera que le mercure.

Séparation du cuivre et du bismuth. — Quand on précipite le cuivre à l'état d'iodure et qu'il se trouve du bismuth en dissolution, la presque totalité de ce métal se précipite avec l'iodure de cuivre auquel il donne une couleur brune. On séparera facilement ces deux métaux par le même procédé que celui que je vais décrire pour séparer le manganèse du cobalt.

Séparation du manganèse et du cobalt, du nickel, du zinc. — Le procédé que je propose pour la séparation du manganèse et du cobalt, du nickel, du zinc, est d'une application facile et donne des résultats fort exacts. Il est fondé sur la propriété qu'a le carbonate de manganèse d'être insoluble dans le cyanure de potassium, tandis que les carbonates de cobalt, de nickel et de zinc sont, au contraire, très-solubles dans ce réactif.

Quand on a fait cette remarque, la première idée qui se présente est de précipiter les métaux par le carbonate de soude, et d'ajouter du cyanure de potassium. Mais le carbonate de manganèse retient toujours du carbonate de potasse qu'aucun excès de cyanure de potassium ne peut lui enlever. Mais si l'on introduit les réactifs dans un ordre inverse, l'opération réussit parfaitement. On neutralise la dissolution en y versant du carbonate de soude sans rien précipiter, puis on verse un excès de cyanure de potassium exempt de carbonate et de cyanate de potasse (on doit se servir de cyanure de potassium préparé en saturant de la potasse par de l'acide cyanhydrique). Il se forme un précipité gris qui ne tarde pas à devenir vert, couleur qu'il conserve indéfiniment. Ce précipité finit à la longue par se dissoudre dans un très-grand excès de cyanure de potassium. Si l'on ajoute du carbonate de soude et qu'on fasse bouillir la liqueur, la totalité du manganèse se précipite à l'état de carbonate. Il n'est pas même nécessaire d'ajouter un très-grand

excès de cyanure de potassium, ni de laisser digérer pendant longtemps; il suffit, après avoir ajouté une quantité convenable de cyanure, de faire chauffer la liqueur avec le précipité pendant quelques heures, puis d'introduire le carbonate de soude. Si la liqueur était bouillante quand on ajoute ce dernier réactif, le cyanure de manganèse perd sa couleur verte comme par enchantement, et il devient blanc en se transformant en carbonate. On le recueille sur un filtre, on le lave, on le calcine, et on le pèse.

Pour obtenir le cobalt, quand il n'y a pas de nickel, il faut d'abord détruire l'excès de cyanure de potassium par un acide, puis ajouter du carbonate de soude, évaporer à sec et calciner à l'air. En reprenant par l'eau, il reste de l'oxyde de cobalt.

Vérification du procédé.

J'ai dissous dans de l'acide chlorhydrique :

Oxyde rouge de manganèse......	$0^{gr},536$
Oxyde de cobalt................	$0^{gr},672$

En les séparant comme il a été dit, j'ai trouvé :

Oxyde rouge de manganèse......	$0^{gr},535$
Oxyde de cobalt................	$0^{gr},670$

L'erreur commise sur l'oxyde de cobalt peut tenir à ce qu'il n'avait pas absorbé la même quantité d'oxygène dans la seconde calcination que dans la première.

J'ai encore dissous $0^{gr},477$ d'oxyde de manganèse calciné dans de l'acide chlorhydrique, avec des oxydes de zinc, de cobalt et de nickel. En séparant le manganèse comme précédemment, j'ai trouvé $0^{gr},478$ d'oxyde; les autres métaux n'ont pas été dosés.

Les oxydes métalliques et tous les réactifs mentionnés dans cette Note étaient d'une pureté parfaite; je les ai préparés moi-même avec les plus grands soins.

NOTE

Sur un nouveau mode d'analyser les minerais de chrome, et sur un chlorochromate de soude du commerce;

PAR M. F.-C. CALVERT,
Professeur à l'Institution royale de Manchester.

Les chimistes qui ont analysé le minerai de chrome connaissent les difficultés que présentent ces analyses, et quelles longues et minutieuses opérations elles exigent pour arriver à des résultats satisfaisants; j'ai moi-même trouvé, dans les nombreuses analyses de ce minerai que j'ai faites, qu'il était presque impossible d'arriver à faire correspondre deux analyses faites avec deux fragments d'un même échantillon. En conséquence de ces difficultés, j'ai été conduit à faire une série d'expériences dont les résultats m'ont amené à trouver un nouveau moyen d'analyse pour doser le chrome.

Par les résultats que j'ai obtenus, je pense avoir écarté les difficultés inhérentes au présent mode d'attaquer le minerai, dont la première consiste dans l'impossibilité de trouver des creusets capables de résister, pendant plusieurs heures, à une haute température, à l'action combinée du nitrate et carbonate de potasse, et plus encore à celle de la potasse caustique dont il est ici indispensable de faire usage pour l'attaque complète du minerai. Les creusets d'argent ne soutiennent pas cette haute température, et ceux de porcelaine ou de platine sont ou dissous, ou attaqués.

Une seconde et aussi très-grave difficulté se présente encore lorsque l'on fond le minerai de chrome avec les matières ci-dessus nommées; le minerai, par suite de sa densité, gagne promptement le fond du creuset et se trouve ainsi recouvert d'une masse fondue, qui le soustrait à l'influence de l'air, dont le contact est cependant indispensable

pour acidifier l'oxyde de chrome et le transformer en acide chromique. Il suit de là que, malgré une calcination de plusieurs heures, l'attaque est toujours incomplète et qu'il faut, après avoir séparé la partie attaquée, recommencer plusieurs fois la calcination.

Pour obvier à ces difficultés, j'ai employé avec succès la méthode suivante, qui consiste à mêler entièrement une quantité donnée de minerai parfaitement pulvérisé avec trois fois ou quatre fois son poids d'un mélange fait avec de la chaux vive et de la potasse, en proportion telle, que le mélange ne puisse pas fondre à la haute température, à laquelle on doit opérer pour l'attaque du minerai. Le tout est calciné pendant deux heures, en ayant soin de remuer la masse pâteuse avec une baguette de platine environ toutes les dix minutes. Comme ce mélange ne peut devenir fluide, le minerai est constamment gardé en contact avec l'oxygène de l'atmosphère qui le décompose, et l'oxyde de chrome est oxydé; comme il y a toujours un peu d'acide chromique réduit à la surface du creuset, il faut ajouter, durant le dernier quart d'heure, un peu de nitrate de potasse. J'ai trouvé que, par cette méthode, un seul traitement suffisait généralement pour l'attaque complète du minerai, et il est bien rare que deux opérations soient nécessaires, tandis que, par le moyen maintenant suivi, cinq ou six calcinations successives sont souvent requises. (Dans l'ouvrage de M. H. Rose, on trouve que ces calcinations peuvent être évitées en pesant le résidu non attaqué, et alors on calcule le chrome qu'il contient d'après celui obtenu dans la masse attaquée. Ce mode n'a donné dans mes mains que des résultats imparfaits, le minerai de chrome contenant toujours de la silice et de l'alumine, qui sont facilement dissoutes pendant l'opération.)

En mettant le creuset dans l'eau, la plus grande partie de la masse qu'il contient s'y dissout; alors on ajoute de l'acide sulfurique dilué avec deux fois son volume d'eau, qui

détache complétement la masse calcinée. Quand le tout est retiré du creuset, on ajoute un peu d'alcool à la solution, afin de rendre le sulfate de chaux presque insoluble. Le tout est ensuite versé sur un filtre et lavé trois ou quatre fois avec de l'alcool faible, qui dissout tout le bichromate formé, laissant sur le filtre le sulfate de chaux avec le minerai non attaqué : la première de ces substances est aisément enlevée en lavant le filtre avec de l'eau. Si un peu de minerai est resté comme résidu, il est calciné de nouveau.

La solution contenant le bichromate de potasse est neutralisée par une addition d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque, ce qui donne lieu à un faible précipité de sesquioxyde de fer, d'alumine et d'oxalate de chaux, mêlés avec un peu de silice dissous par l'excès d'acide sulfurique. Le précipité ayant été séparé et parfaitement lavé, la liqueur est ou bouillie avec de l'alcool pour réduire l'oxyde chromique à l'état d'oxyde pour être précipité et évalué, ou bien la liqueur est rendue acide, et la quantité d'acide chromique est vérifiée par l'emploi du protochlorure d'étain, en suivant le procédé du Dr Penny.

	N° 1.	N° 2.
Sesquioxyde de chrome ..	57,60	58,00
Protoxyde de fer........	25,78	25,87
Silice, alumine, chaux...	16,62	16,13
	100,00	100,00

Comme ce procédé est peu connu en France, je crois bien faire en en donnant une courte description, quoiqu'il n'ait pas été appliqué, par son auteur, aux analyses de chrome, mais principalement à l'analyse des minerais de fer et des protochlorures d'étain du commerce. Le procédé est basé sur cette réaction : que l'acide chromique des chromates et des bichromates cède facilement son oxygène aux corps qui en sont avides. Ainsi, lorsqu'on analyse des protochlorures du commerce, on trouve que 84,18 parties de

bichromate de potasse pure indiquent 100 parties d'étain métallique, qui représentent 191,52 de protochlorure d'étain. Il suit de là que, si l'on dissout 332,35 de protochlorure d'étain dans 100 parties d'eau fortement acidulée avec de l'acide chlorhydrique, on pourra avoir 332,25 de protochlorure d'étain dans un alcalimètre, qui représenteront 100 d'acide chromique, ce qui indiquera la quantité d'oxyde de chrome qui existe dans le minerai. L'équation suivante indique la réaction :

$$\begin{aligned} & KO\,2\,CrO^3 + 3\,SnCl + 7\,HCl \\ = {} & K\,Cl + Cr^2Cl^3 + 3\,SnCl^2 + HO. \end{aligned}$$

Pour opérer, on prend la quantité ci-dessus de protochlorure d'étain cristallisé et pur, on jette dessus une quantité d'eau acidulée citée plus haut, et l'on ajoute avec soin la liqueur dans la liqueur de chrome à analyser, que l'on a transformée en bichromate, jusqu'à ce que la liqueur ait perdu sa couleur et qu'elle ne donne pas de précipité jaune avec une solution d'acétate de plomb. Ce moyen est plus rapide que celui qui consiste à recueillir l'oxyde; mais il est moins exact.

Un second procédé qui m'a aussi donné de bons résultats consiste à calciner le minerai de chrome bien pulvérisé avec du nitrate de baryte; l'oxygène duquel, à mesure qu'il se dégage, oxyde graduellement l'oxyde de chrome. De temps en temps, vers la fin de l'opération, on ajoute un peu de potasse caustique, afin de faciliter l'action et de former le chromate de potasse. La transformation de l'oxyde de chrome en acide chromique est facilitée par l'état pâteux que prend l'oxyde de barium, prévenant, par là, que le minerai ne tombe au fond du creuset, et ne soit ainsi soustrait à l'influence oxydante de l'atmosphère.

Après l'entier refroidissement du creuset, il est placé dans un vase contenant de l'acide nitrique dilué, lequel

dissout la plus grande partie de la masse, laissant le minerai non attaqué. Ce résidu, après avoir été lavé, est prêt pour un nouveau traitement, s'il paraît nécessaire; la liqueur contenant les bichromates de potasse et de baryte, nitrate de baryte, peroxyde de fer, alumine de chaux, est premièrement chauffée avec du sulfate de potasse, lequel précipite la baryte à l'état de sulfate. Le précipité est jeté sur un filtre, on ajoute de l'ammoniaque, de l'oxalate d'ammoniaque, qui précipitent le peroxyde de fer, l'alumine et la chaux à l'état d'oxalate. Les précipités sont recueillis sur un filtre, lavés, et la liqueur contenant le chromate de potasse est alors évaluée soit par le procédé Penny, soit à l'état d'oxyde de chrome.

Chlorochromate de soude.

Depuis quelque temps, on trouve à Manchester et ses environs un nouveau sel de chrome, que l'on emploie comme agent d'oxydation pour fixer les teintes cachou et rehausser le bleu de Prusse sur laine et coton. Ce produit ne se présente pas en forme de cristaux définis comme le bichromate de potasse; mais il offre l'aspect d'une masse saline d'un rouge marron possédant une réaction acide, qui est due à l'acide chlorhydrique dont il est imprégné, et qui est ajouté, sans aucun doute, dans le but d'augmenter le pouvoir oxydant. Lorsqu'il est mêlé à une petite quantité d'eau, on peut aisément distinguer dans ce composé trois sortes de cristaux, des cristaux jaunes-orangés de chlorochromate de soude, des cristaux blancs de chlorure de sodium et de sulfate de soude, et des fragments cristallins de bichromate de potasse.

L'analyse a donné les résultats bruts suivants :

Acide chromique	26,85
Chlore	24,03
Acide sulfurique	14,20
Potasse	7,31
Sodium combiné au chlore	16,01
Soude combinée à l'acide sulfurique	11,40
Matière insoluble et perte	0,20
	100,00

D'après ces résultats et les faits ci-dessus, il est probable que ce nouveau sel, introduit dans le commerce, a la composition suivante :

Chlorochromate de soude	17,33
Bichromate de potasse	23,16
Chlorure de sodium	33,71
Sulfate de soude	25,60
Matière insoluble et perte	0,20
	100,00

Quant à la préparation du chlorochromate, voici ce procédé tel qu'il est décrit dans le brevet pris par M. Swindlle, de Manchester :

Pour attaquer le chromate de fer, le minerai est pulvérisé et mêlé avec du chlorure de sodium ou du chlorure de potassium, ou de l'hydrate de chaux, et exposé dans un fourneau à réverbère à la chaleur rouge ou même à la chaleur blanche; le mélange est agité environ toutes les dix minutes, et la vapeur d'eau est introduite jusqu'à ce que l'effet désiré soit produit. On s'assure du résultat en prenant dans le fourneau une petite portion du mélange et l'essayant, comme il est d'usage. Les produits de cette opération sont finalement traités par la manière usuelle et les procédés connus pour la préparation des sels de bichromate.

Le mélange de minerai de chrome et de chlorure de sodium produit du chromate de soude; une grande partie, ou

peut-être tout le fer contenu dans le chromite de fer, étant attaqué par l'acide chlorhydrique qui se produit dans le premier mélange composé de chlorure de sodium et de minerai. Le bichromate de soude pur ainsi obtenu peut être converti en chlorochromate de soude par l'addition d'acide chlorhydrique.

M. Swindlle a aussi introduit dans le commerce un nouveau composé de chrome qui se présente en masses amorphes d'un beau jaune, dont la composition varie légèrement.

Voici la moyenne de plusieurs analyses de la masse saline desséchée à 260 degrés, car elle contient des quantités d'eau qui varient depuis 7 jusqu'à 14 pour 100 :

Chromate neutre de soude....	66,40
Sulfate de soude............	23,15
Sulfate de potasse...........	8,91
Chlorure de sodium.........	1,24
Perte......................	0,30
	100,00

Je suis heureux de pouvoir dire ici que l'assistance de M. Eugène Adrien, mon préparateur, m'a utilement secondé dans ces analyses.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur un nouveau degré d'oxydation de l'Hydrogène et sur ses rapports avec l'ozone; par M. Baumert (1).

L'ozone obtenu par l'électrolyse de l'eau constitue, d'après M. Baumert, un nouveau degré d'oxydation de l'hydrogène, dont il représente la composition par la formule

$$HO^3.$$

Voici d'abord une expérience qui prouve, d'après ce chimiste, que l'ozone renferme de l'hydrogène et de l'oxygène. On recouvre intérieurement les parois d'un tube de verre étroit avec un léger duvet d'acide phosphorique anhydre, en dirigeant dans ce tube un courant d'air sec dans lequel on a fait brûler du phosphore. Lorsqu'on fait passer de l'ozone bien sec à travers ce tube, l'acide phosphorique demeure sans altération; mais lorsqu'on fait la même expérience en chauffant légèrement un point du tube, l'eau qui se forme dans ce point par la décomposition de l'ozone dissout l'acide phosphorique en se condensant plus loin.

Si donc l'ozone renferme de l'hydrogène et de l'oxygène, on peut admettre, en raison des effets oxydants énergiques que produit cette substance, que l'oxygène y est contenu en excès, et que sa composition peut être représentée par de l'eau combinée à un excès d'oxygène. L'auteur a pensé que, si l'on pouvait déterminer cet excès d'oxygène, il suffirait de connaître le poids de l'ozone qui l'a abandonné pour connaître la composition de cette substance remarquable. Or, la détermination de cet excès d'oxygène peut se faire indirectement, en dosant la quantité correspondante d'iode

---

(1) *Annales de Poggendorff*, tome LXXXIX, page 38.

qu'il met en liberté. On sait, en effet, que l'ozone, comme le chlore et le brome, déplace l'iode de l'iodure de potassium, et il est naturel de penser que cette décomposition est due à l'excès d'oxygène qui transforme l'iodure en oxyde. Pour doser l'iode, M. Baumert emploie le procédé dont s'est servi M. Bunsen dans l'analyse qu'il a faite de l'iodure d'azote. Voici en quoi consiste ce procédé :

On commence par préparer une solution d'iode dans l'iodure de potassium, assez étendue pour que 1 degré de la burette renferme seulement une petite fraction de milligramme d'iode égale à *a* (dans les expériences suivantes, *a* était égal à $0^{gr},0002535$), ensuite on prépare quelques litres d'une dissolution très-étendue d'acide sulfureux, et ne renfermant pas au delà de $\frac{3}{100000}$ de cet acide. On détermine maintenant, à l'aide de la burette, le volume *t* de la solution d'iode qu'il faut employer pour détruire un volume donné *n* de la solution sulfureuse. La quantité d'iode nécessaire pour produire cet effet égale *at*. Cela étant posé, si à *n* volumes de la solution sulfureuse, on ajoute la liqueur iodée obtenue par la décomposition de l'iodure de potassium au moyen de l'ozone, et renfermant une quantité inconnue d'iode *x*, cet iode *x* détruit une certaine quantité d'acide sulfureux. Si, maintenant, on détermine le nombre t' de degrés de la burette, et, par conséquent, la quantité at' d'iode qu'il est nécessaire d'ajouter encore pour détruire l'acide sulfureux complétement, on a toutes les données pour l'équation suivante:

$$x + at' = nat,$$

qui donne

$$x = a(nt - t').$$

Il est facile de saisir le point où tout l'acide sulfureux est détruit en ajoutant à la liqueur de l'amidon, comme l'a conseillé M. Dupasquier. De cette quantité *x* exprimant l'iode que l'oxygène de l'ozone a mis en liberté, on peut déduire facilement cet oxygène ($= w$) à l'aide de l'équa-

tion très-simple

$$w = \frac{O}{I} a (nt - t'),$$

dans laquelle O et I expriment les équivalents de l'oxygène et de l'iode.

Comme le poids total de l'ozone, diminué du poids de cet oxygène w, n'est autre chose que de l'eau, c'est-à-dire un corps dont la composition est parfaitement connue, il ne s'agit plus que de déterminer le poids total de cet ozone. Pour cela, il suffit de peser un petit appareil à boules dans lequel on dirige l'ozone bien desséché, et où ses produits de décomposition, l'oxygène et l'eau, sont retenus : l'oxygène est fixé par la solution d'iodure de potassium, tandis que l'eau qui s'évapore est retenue dans un tube rempli de ponce sulfurique. L'augmentation de poids de cet appareil représente la quantité d'ozone qui a été absorbée.

La préparation de l'ozone présente des difficultés considérables. L'eau, aiguisée d'acide sulfurique, ne fournit pas, par l'électrolyse, une quantité d'ozone dont le poids puisse être déterminé avec exactitude. Mais l'électrolyse de l'acide chromique additionné d'acide sulfurique en fournit des quantités telles, que d'épais tubes de caoutchouc vulcanisé sont détruits en quelques minutes, et que le courant d'oxygène chargé de cet ozone forme, avec le gaz ammoniac, des brouillards blancs, dus à la production d'une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque.

Toutefois, malgré ces actions si intenses, la quantité d'ozone qui se produit dans cette circonstance est si petite, que, pour en obtenir des quantités pondérables, il est nécessaire de décomposer de grandes quantités d'eau par l'électrolyse. Dans une expérience dans laquelle on avait décomposé 76 grammes d'eau acidulée par $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique, 150 litres de gaz tonnant obtenu renfermaient seulement 1 milligramme d'ozone. Des solutions d'acide chromique, renfermant un peu d'acide sulfurique, en donnent cependant une plus grande quantité, environ 1 milligramme

dans 10 litres de gaz tonnant. Dans les expériences qu'il a entreprises, l'auteur a eu soin d'isoler et de recueillir à part l'oxygène et l'ozone qui se dégageaient au pôle positif; on comprend, en effet, qu'il soit nécessaire d'éviter la présence de l'hydrogène libre, qui se combinerait à l'excès d'oxygène de l'ozone pour former de l'eau.

A l'aide d'une disposition particulière de l'appareil, l'oxygène renfermant l'ozone est donc recueilli à part et dirigé d'abord dans un long tube renfermant de la ponce sulfurique où il se dessèche, et de là dans un appareil à boule renfermant de l'iodure de potassium, et terminé par un autre tube de dessiccation. Comme les tubes de caoutchouc sont rapidement détruits par l'ozone, il est nécessaire de joindre les différentes pièces de cet appareil en les soudant à la lampe, ou en usant à l'émeri les surfaces qui doivent s'emboîter.

L'oxygène combiné dans l'ozone aux éléments de l'eau décompose l'iodure de potassium en mettant en liberté une quantité équivalente d'iode et en formant de la potasse caustique. La solution prend donc une couleur brune; mais cette coloration ne tarde pas à disparaître, car l'iode libre réagit bientôt sur la potasse de manière à former de l'iodure de potassium et de l'iodate de potasse. Mais il est facile de le remettre en liberté, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution lorsque l'expérience est terminée; de cette manière, la quantité d'iode séparée par l'ozone peut être déterminée avec une égale précision, qu'il soit demeuré libre, ou qu'il ait formé de l'iodure et de l'iodate de potasse.

Voici maintenant les détails des expériences qui ont été entreprises par l'auteur.

Première expérience. — Durée 6 jours.

Poids total de l'ozone..... $A = 0^{gr},0133$

$a = 0^{gr},00025387$

$t = 55,1$

$t' = 44,4$

$n = 10$

D'où l'on déduit :

$$\omega = 0^{gr},008109$$

et

$$A - \omega = 0^{gr},005191$$

Seconde expérience. — Durée 8 jours.

Poids total de l'ozone..... $A = 0^{gr},0149$

$$a = 0^{gr},00025387$$
$$t = 246,5$$
$$t' = 121,8$$
$$n = 3$$

D'où l'on déduit :

$$\omega = 0^{gr},009807$$

et

$$A - \omega = 0^{gr},005013$$

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent à la formule

$$HO^3.$$

	Théorie.	Expériences. I.	Expériences. II.	Expériences. Moyenn.
1 équivalent d'hydrogène..	4,00	4,34	3,76	4,00
3 équivalents d'oxygène...	96,00	95,66	96,24	96,00
	100,00	100,00	100,00	100,00

On a donc la série d'oxydation suivante de l'hydrogène :

Eau..................	HO
Bioxyde d'hydrogène....	HO^2
Ozone................	HO^3

D'après le rang que l'ozone occupe dans cette série, on pourrait le regarder comme un acide et lui appliquer la dénomination d'*acide hydrogéneux*. A ce point de vue, il offre une certaine analogie avec l'acide azoteux; comme lui, il est décomposé au contact des bases : il a été impossible, par conséquent, de former une seule combinaison saline de l'ozone. A tout prendre, cette substance se comporte plutôt comme un peroxyde d'hydrogène. Les oxydes métalliques capables de s'oxyder, sont transformés en peroxydes ou en acides; il convertit l'ammoniaque en nitrate, et le

mercure en oxyde avec lequel il ne se combine pas. Il ne paraît pas exercer d'action sur les oxydes du groupe magnésien. Il décolore la teinture de tournesol sans la rougir préalablement. En général, lorsque l'ozone est mis en contact avec des substances oxydables, il leur cède son oxygène en même temps qu'il se sépare de l'eau.

Il résulte de tout ce qui précède, que l'ozone formé par l'électrolyse de l'eau renferme de l'hydrogène au nombre de ses éléments. Cet hydrogène, dont la quantité a été déterminée dans les expériences précédentes, ne peut pas provenir d'une certaine quantité d'eau qui aurait été entraînée, car le tube de dessiccation que traversait le gaz ozonisé, avant d'entrer dans la solution d'iodure de potassium, était cinq fois plus long que celui par lequel le gaz privé d'ozone sortait de l'appareil. Dans ces conditions, si l'augmentation de poids était due à l'eau entraînée, elle aurait certainement été moins grande que le poids de l'oxygène déterminé à l'aide de solution titrée; or, en réalité, elle a dépassé ce poids de toute la quantité de l'hydrogène trouvé.

Une dernière objection que l'on pourrait faire à ces expériences se fonderait sur la tension de l'acide sulfurique à la température ordinaire, et qui pourrait être assez grande pour qu'une portion de cet acide soit entraînée dans l'appareil à boules. Pour répondre à cette objection, l'auteur a fait passer rapidement 50 litres d'air à travers le tube de dessiccation, qu'il avait mis en communication avec un appareil à boules renfermant de l'eau distillée. L'expérience étant terminée, cette eau n'a pas formé le plus léger trouble avec une dissolution de chlorure de barium.

Les expériences précédentes ne laissent pas de doute sur la nature de l'ozone obtenu par l'électrolyse de l'eau. Mais l'on peut se demander si la substance que l'on obtient, en faisant passer des étincelles électriques à travers de l'oxygène sec, est identique avec l'ozone. Dans ce cas, la formation de ce corps serait due à la présence de quelques traces

d'humidité dans le gaz desséché. Si, au contraire, il en était autrement, s'il existait véritablement un état allotropique de l'oxygène, différent, par conséquent, de l'ozone proprement dit (tritoxyde d'hydrogène), on pourrait établir une relation très-simple entre ces corps, en admettant que l'oxygène allotropique peut se combiner directement à l'eau pour former de l'ozone. Cette combinaison de l'oxygène modifié avec l'eau étant instantanée, il en résulterait que l'odeur de cet oxygène serait due à la formation de l'ozone.

Il est clair que ces questions importantes seraient complétement élucidées par des expériences qui prouveraient que l'oxygène *parfaitement sec* peut prendre, par le passage d'étincelles électriques (1), un état allotropique tel, qu'il devient capable de vaincre, à la température ordinaire, les affinités les plus énergiques, comme celles du chlore ou de l'iode pour le potassium. Ces expériences ont été faites par l'auteur de la manière suivante :

Le liquide décomposé par la pile était de l'eau aiguisée d'acide sulfurique et renfermant un peu de sulfate de fer. Ce liquide était contenu dans un vase de verre A, *fig.* 1,

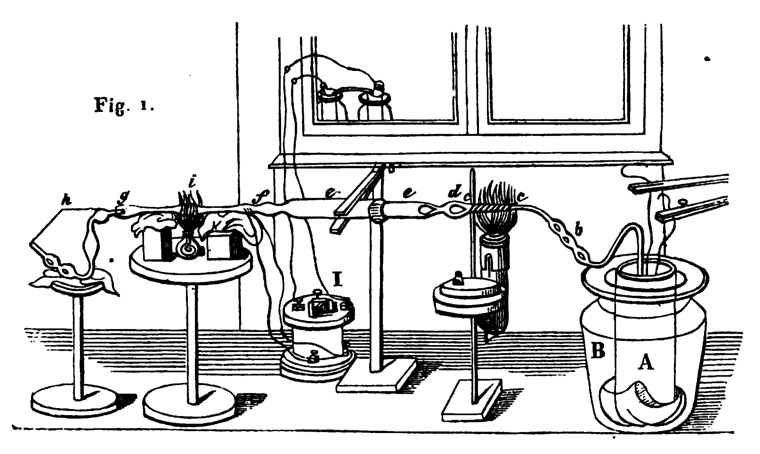
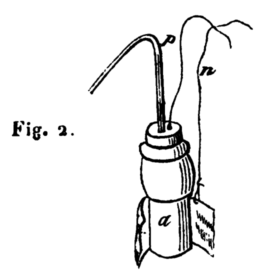


Fig. 1.

(1) *Voir* le Mémoire de MM. Fremy et Ed. Becquerel (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXV, page 62). A W.

que l'on refroidissait extérieurement en le plongeant dans un vase extérieur B rempli d'eau. Dans le vase intérieur A arrivaient les deux pôles d'une pile, de manière que le pôle positif plongeât dans le liquide dans l'intérieur de la cellule *a*, *fig.* 2, tandis que le pôle négatif *n* y plongeât extérieurement. Par le tube de dégagement coudé, l'oxygène ozonisé arrive d'abord dans le petit tube à boules *b*, rempli d'acide sulfurique, et se rend ensuite dans le tube *cc*, dont la partie moyenne, enveloppée d'une mince feuille de platine, est chauffée au rouge pendant toute la durée des expériences, à l'aide d'une lampe de Berzelius. Dans ce tube *cc*, l'ozone et l'hydrogène qui pourraient être entraînés par diffusion, sont l'un et l'autre transformés en eau. L'oxygène arrive ensuite dans la boule *d*, remplie d'iodure de potassium en morceaux et séparée par une mèche d'amiante calcinée du tube *cc*, rempli d'acide phosphorique anhydre et chimiquement pur. Le gaz, complétement débarrassé d'ozone et de vapeur d'eau, arrive dans le renflement *f*, dont la section est de 1 millimètre environ et dont les parois sont traversées en deux points opposés par deux fils de platine communiquant avec un appareil d'induction I. Les parois intérieures du tube *fi* étaient, d'ailleurs, enduites

Fig. 2.



d'un léger duvet d'acide phosphorique anhydre. Enfin, le gaz sortait de l'appareil par le tube à boules *h*, dont une des extrémités entrait à frottement dans l'ouverture renflée et rodée *g* du tube *gif*.

A l'aide de cet appareil, on a fait les expériences suivantes : Le tube *cc* étant incandescent, on a fait passer pendant trois heures un courant d'oxygène à travers l'appareil, sans faire marcher l'appareil à induction. Dans ces conditions, ni l'iodure de potassium de la boule *d*, ni le duvet d'acide phosphorique dans le tube *fi*, n'ont éprouvé la moindre altération.

Comme, d'après les évaluations de l'auteur, le duvet d'acide phosphorique indique la présence de $\frac{1}{10000}$ de milligramme d'eau, et que, d'ailleurs, 4000 centimètres cubes de gaz avaient traversé l'appareil, il est clair que chaque centimètre cube ne pourrait pas même renfermer $\frac{3}{10000000}$ de milligramme d'eau. D'ailleurs, l'iodure de potassium du tube *h* était resté complétement incolore. On peut donc tirer de cette expérience la conclusion, que l'oxygène obtenu dans les conditions de cette expérience est parfaitement pur et parfaitement sec, et qu'il ne possède pas la propriété de décomposer, à la température ordinaire, la solution d'iodure de potassium.

Dans une seconde expérience, on a fait passer un courant d'étincelles entre les fils soudés en *f*, après avoir eu soin de chasser préalablement, à l'aide du courant d'oxygène pur, tout l'azote qui aurait pu être contenu dans l'appareil. Pendant quatre heures consécutives, cet oxygène pur a été soumis à l'action de plus de 2 millions d'étincelles. Dans ces conditions, l'iodure de potassium du tube à boules *h* a rapidement jauni, et au bout d'une heure on put y déceler la présence de 1 milligramme d'iode libre. Cette fois encore, le duvet d'acide phosphorique du tube *fg* n'a pas éprouvé la moindre altération.

Enfin, la solution d'iodure de potassium ayant été renouvelée, et l'azote ayant été chassé de l'appareil par le courant d'oxygène pur, on a fait passer le courant d'étincelles, en ayant soin de chauffer le tube *fg* en *i*, à l'aide d'une petite lampe à esprit-de-vin.

Dans cette troisième expérience, la solution d'iodure de potassium n'a pas montré la moindre coloration jaune, et lorsqu'au bout d'une heure, on y a ajouté de l'acide chlorhydrique et de l'eau d'amidon, elle ne s'est pas colorée en bleu. Après avoir enlevé le tube à iodure de potassium, il a été facile de vérifier, par l'odorat, la nature du gaz sortant. Tant qu'on chauffait en *i*, il a été impossible de percevoir la moindre odeur d'ozone; mais dès que la lampe était éloignée, l'odeur la plus pénétrante se manifestait aussitôt. Cette odeur d'ozone disparaissait à l'instant, dès que le courant d'étincelles était interrompu, pour reparaître aussitôt que ce courant passait de nouveau.

La quantité d'iode mis en liberté, au bout d'une heure, était neuf fois plus considérable que l'augmentation de poids qui aurait pu résulter de l'humidité entraînée.

On peut conclure de ces expériences qu'il existe véritablement un état allotropique de l'oxygène, qui possède, à la température ordinaire, des affinités qui surpassent celles du chlore.

Les conditions dans lesquelles se manifeste cette allotropie de l'oxygène sont extrêmement remarquables. Dans presque tous les autres corps, l'allotropie déterminée par une augmentation de température est caractérisée par une diminution dans les affinités. Dans le cas de l'oxygène, au contraire, nous voyons, sous l'influence d'une élévation de température aussi intense que fugitive, se produire un état caractérisé par une augmentation de l'affinité. C'est un fait digne de remarque que cet état particulier de l'oxygène produit aux températures les plus élevées disparaît de nouveau lorsqu'on porte à 200 degrés l'oxygène ainsi modifié.

L'auteur pense cependant que ces transformations curieuses ne sont pas inexplicables. On se rappelle, en effet, que la transformation du phosphore ordinaire en phosphore allotropique n'est pas instantanée, mais qu'elle exige un temps assez considérable. Si, par conséquent, le refroidis-

sement de l'oxygène allotropique est assez rapide pour que ce corps parcoure l'intervalle situé entre la température la plus élevée où il se produit et 200 degrés, en moins de temps qu'il n'en faut pour le faire passer, entre ces limites de température, à l'état d'oxygène ordinaire, il est évident que cette régénération de l'oxygène ne saurait être complète. Après ce refroidissement rapide, il doit donc rester de l'oxygène allotropique au milieu de la grande masse de l'oxygène régénéré. D'un autre côté, on s'explique facilement comment il se fait que la quantité de l'oxygène modifié n'est qu'une petite fraction de la masse totale de l'oxygène. Enfin l'auteur admet comme probable que la température de 200 degrés qui transforme l'oxygène allotropique en oxygène ordinaire, n'est pas la même que la température à laquelle l'ozone se décompose en eau et en oxygène. Il espère pouvoir revenir sur ce sujet dans la suite.

Sur quelques nouveaux produits basiques obtenus par la décomposition des alcaloïdes ; par M. H. How (1).

Les relations qui existent entre la morphine et la codéine, dont la composition ne diffère que par les éléments de C^2H^2, ont engagé l'auteur à entreprendre quelques expériences concernant l'action de l'iodure de méthyle et de l'iodure d'éthyle sur ces bases.

De la morphine en poudre fine et en suspension dans l'alcool absolu a été soumise, dans un tube bouché, à l'action de l'iodure d'éthyle. Ce tube a été plongé dans un bain-marie pendant six heures, et au bout de ce temps, il a été abandonné au refroidissement. Le produit solide et cristallin qu'il renfermait a été séparé de l'eau mère, lavé avec

---

(1) *Quaterly Journal of the Chemical Society*, tome VI, page 125.

un peu d'alcool froid et desséché. Il s'est entièrement dissous dans l'eau bouillante et a laissé déposer, par le refroidissement, des aiguilles fines. Séchées à 100 degrés, elles ont été soumises à l'analyse, qui a donné les résultats suivants :

	Expériences.		Théorie.
Carbone	51,45	C^{38}......	51,71
Hydrogène	5,74	H^{24}.....	5,44
Azote	»	Az	3,17
Oxygène	»	O^{6}......	10,87
Iode	28,59	I......	28,81
			100,00

La substance analysée était donc de l'iodhydrate d'éthylomorphine $C^{34}\left\{\begin{matrix} H^{18} \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} Az\, O^6$, HI.

Ce sel prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{34} H^{19} Az\, O^{6}}_{\text{Morphine.}} + \underbrace{C^{4} H^{5} I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = \underbrace{C^{38} H^{23} Az\, O^{6}, HI.}_{\text{Iodhydr. d'éthylomorphine.}}$$

D'après M. How, le sel cristallisé renferme 1 équivalent d'eau, qu'il perd à 100 degrés. Difficilement soluble dans l'alcool absolu, il se dissout mieux dans l'alcool ordinaire, et facilement dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer, par le refroidissement, en cristaux brillants et incolores.

Ni la potasse ni l'ammoniaque ne donnent de précipité dans la solution aqueuse de ce sel. Pour isoler la base, l'auteur a décomposé cette solution par l'oxyde d'argent. Il a obtenu ainsi un liquide très-caustique, d'une couleur rouge-brune, qui a laissé, après l'évaporation à siccité, une masse solide demi-transparente et très-colorée.

L'iodure de méthyle réagit sur la morphine en formant un composé analogue au précédent, et que l'auteur désigne sous le nom de *méthylomorphine*. L'iodhydrate de méthy-

lomorphine, qui forme des aiguilles brillantes et incolores solubles dans l'eau bouillante, renferme à l'état sec :

	Expériences.		Théorie.
Carbone	50,47	C^{36}.....	50,57
Hydrogène...	5,36	H^{22}.....	5,15
Azote	»	Az.....	3,27
Oxygène.....	»	O^{6}.....	11,26
Iode........	29,66	I.....	29,75
			100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{34}\left\{\begin{matrix} H^{18} \\ C^{2}H^{3} \end{matrix}\right\} Az\,O^{6}, HI.$$

Le sel cristallisé renferme, en outre, 2 équivalents d'eau.

La formule

$$C^{36}H^{21}Az\,O^{6}, HI$$

est précisément celle de l'iodhydrate de codéine. La méthylomorphine a, par conséquent, la même composition que la codéine; mais ces deux substances sont loin d'être identiques, car rien ne ressemble moins aux beaux cristaux que forme la codéine que la masse amorphe demi-transparente fortement alcaline, que l'on obtient en décomposant l'iodhydrate de méthylomorphine par l'oxyde d'argent.

Le chlorure d'amyle ne réagit pas sur la morphine comme les éthers iodhydriques inférieurs. Dans cette circonstance, il se forme, d'après l'auteur, du chlorhydrate de morphine, et de l'alcool amylique est mis en liberté.

M. How interprète cette réaction curieuse de la manière suivante :

$$C^{34}H^{19}Az\,O^{6}, 2HO + C^{10}H^{11}Cl = C^{34}H^{19}Az\,O^{6}, HCl + C^{10}H^{12}O^{2}.$$

En fixant les éléments de l'iodure d'éthyle, la codéine donne de l'iodhydrate d'éthylocodéine. Ce sel cristallin, blanc, soluble dans l'eau bouillante, renferme :

	Expériences.		Théorie.
Carbone.....	52,59	C^{40}.....	52,73
Hydrogène...	5,87	H^{26}.....	5,71
Azote.......	»	Az.....	3,07
Oxygène.....	»	O^{6}.....	10,57
Iode........	27,91	I......	28,92
			100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{36}\left\{\begin{matrix} H^{20} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\} Az\,O^{6},\ HI.$$

L'éthylocodéine formée par l'action de l'oxyde d'argent sur une solution du sel précédent, est une substance demi-transparente très-alcaline, fortement colorée, attirant l'acide carbonique et faisant effervescence avec l'acide chlorhydrique.

L'auteur a essayé de faire réagir l'éther iodhydrique sur l'éthylocodéine, dans le but de remplacer un nouvel équivalent d'hydrogène par de l'éthyle; mais les résultats qu'il a obtenus dans cette expérience n'ont pas répondu à son attente.

Sur le composé solide que l'on obtient en distillant l'acide stéarique avec la chaux; par M. Rowney (1).

Ce composé a été obtenu en distillant dans une cornue de fer l'acide stéarique du commerce avec la moitié de son poids de chaux caustique : le produit huileux de la distillation a laissé déposer par le refroidissement des cristaux qui ont été recueillis. Pour les purifier on les a fondus, et, après avoir mélangé de l'éther à ce liquide huileux, on l'a abandonné au refroidissement. Les cristaux obtenus ont été soumis plusieurs fois au même traitement, et ont été dissous finalement à deux reprises dans l'alcool, d'où ils se sont dé-

---

(1) *Quaterly Journal of the Chemical Society*, tome VI, page 97.

posés parfaitement purs. Dans cet état, ils constituent des paillettes blanches magnifiques, solubles dans l'alcool absolu, et très-solubles dans l'éther. Ils fondent à 76 degrés, et la substance fondue se solidifie de nouveau, à 72 degrés, en une masse qui devient très-électrique lorsqu'elle est réduite en poudre dans un mortier. Cette substance, que l'auteur nomme *stéarène*, renferme :

	Moy. des expér.		Théorie.
Carbone......	82,12	C^{28}.....	82,35
Hydrogène.....	13,74	H^{28}.....	13,72
Oxygène.......	4,14	O......	3,93
			100,00

La formule

$$C^{28}H^{28}O,$$

que M. Rowney a déduite des nombres précédents, a été vérifiée par l'analyse d'un composé bromé. Pour l'obtenir, il ajoute du brome à la substance fondue, et il purifie le produit obtenu en le lavant successivement avec de l'eau ammoniacale et de l'alcool froid, et en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'éther. Ce composé bromé a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Moy. des expér.	Théorie. $C^{28}(H^{27}Br)O$
Carbone.........	59,86	59,70
Hydrogène.......	9,76	9,58
Brome...........	27,93	27,85

La formule

$$C^{28}H^{28}O,$$

par laquelle M. Rowney exprime la composition du composé qu'il a obtenu, diffère des formules que MM. Bussy (1), Redtenbacher (2) et Varrentrapp ont attribuées à la stéarone et à la margarone, produits solides de la distillation

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LIII.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tomes XXXV et XXXVI.

des acides stéarique et margarique avec la chaux. D'après M. Bussy, la formule de la margarone serait

$$C^{34} H^{33} O,$$

et celle de la stéarone

$$C^{68} H^{67} O.$$

D'après MM. Redtenbacher et Varrentrapp, la composition de la margarone est exprimée par la formule

$$C^{33} H^{33} O,$$

et le premier de ces chimistes admet encore l'existence d'un composé $C^{45} H^{45} O = C^{33} H^{33} O + C^{12} H^{12}$. L'auteur pense que le produit qu'il a analysé est identique avec ceux qu'ont obtenus ces chimistes. En calculant leurs analyses avec le nouveau poids atomique du carbone, elles s'accordent sensiblement avec la formule

$$C^{28} H^{28} O.$$

Quant à la stéarone de M. Bussy, son existence est regardée comme douteuse, car les analyses de cette matière ne s'accordent avec aucune formule probable.

En résumé, M. Rowney pense que les acides margarique et stéarique donnent un seul et même produit, soit qu'on les distille avec la chaux, soit qu'on soumette à la distillation leurs sels de potasse, de chaux ou de baryte, soit enfin qu'on distille un mélange de ces acides avec de la chaux ou de la baryte.

Le produit qu'on obtient dans ces circonstances a reçu le nom de *stéarène*.

Action de l'Iode sur le phosphore; par M. B.-C. Brodie (1).

Parmi les expériences faites par M. Brodie, nous citerons les suivantes :

---

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, tome V, page 289.

Un tube bouché, large d'un $\frac{1}{2}$ pouce, et renfermant $0^{gr},845$ de phosphore ordinaire, a été rempli d'acide carbonique, fermé avec un bouchon de liége et placé dans de l'eau à 40 degrés. Le phosphore étant fondu, on l'a enlevé et l'on y a projeté, petit à petit, $0^{gr},032$ d'iode. Cette substance s'est dissoute dans le phosphore en le colorant légèrement en rouge. Le tube a été mis ensuite à la chaleur d'un bain d'huile, et examiné de temps en temps à mesure que la température montait. A 100 degrés, la couleur du phosphore est devenue d'un rouge foncé; de 120 à 130 degrés, une poudre écarlate s'est déposée sur les parois du tube, et avant 140 degrés, la masse était devenue complétement solide. A 200 degrés, une violente explosion a chassé le bouchon du tube, la vapeur s'est enflammée à son extrémité; mais aucune portion du contenu n'a été lancée au dehors. Ces phénomènes étaient dus à un dégagement de chaleur très-intense. La substance renfermée dans le tube était cassée en différents points, et des traces de phosphore ordinaire avaient distillé sur les parois du tube. La presque totalité du phosphore employé s'était transformée dans la modification allotropique.

L'auteur a répété l'expérience précédente en diminuant successivement la proportion de l'iode par rapport à la quantité de phosphore, et il est arrivé à cette conclusion, que l'effet de l'iode peut être envisagé comme illimité; la quantité de phosphore transformé dépend à la fois du temps et des proportions relatives de l'iode et du phosphore. Ainsi, pour citer des chiffres, dans deux expériences dans lesquelles on avait employé 1 équivalent d'iode sur 500 et sur 1000 équivalents de phosphore, 1 partie d'iode avait transformé 64,8 et 99,62 parties de phosphore dans la modification rouge. Traduits en équivalents, ces rapports sont de 1 : 257 et 1 : 395. Le produit qui a été obtenu ainsi retient naturellement tout l'iode qui a été employé.

L'auteur a soumis à la distillation une certaine quantité

de la masse qu'il avait obtenue dans une de ces expériences. La substance ayant été placée au fond d'un tube à combustion, on a chauffé et on a forcé les vapeurs à traverser une portion du tube qui avait été entourée de charbons rouges. L'expérience étant terminée, le phosphore s'était condensé dans la partie antérieure du tube, sous la forme d'une masse noire et dure qui ne renfermait que des traces de phosphore ordinaire. L'iode se sépare, dans cette circonstance, en formant un iodure volatil avec une partie du phosphore. Quoi qu'il en soit, le phosphore allotropique obtenu par l'iode diffère, par certaines propriétés, du phosphore allotropique préparé par la chaleur seule. Il est plus facilement attaqué par la potasse et précipite certaines dissolutions métalliques (par exemple le sulfate de cuivre) d'une autre manière que la seconde modification allotropique.

La moyenne de trois expériences a donné à M. Brodie le chiffre 30,31 pour l'équivalent du phosphore (1). Sa densité prise dans le sulfure de carbone a été trouvée égale à 2,23, tandis que celle du phosphore allotropique préparé par la chaleur a été trouvée égale à 2,14. En admettant l'exactitude de ces nouvelles données, le volume atomique du phosphore deviendrait $\frac{378}{2,14} = 176$, chiffre qui se rapproche beaucoup de celui qui exprime le volume atomique de l'arsenic (167).

Sur un mode de formation, probablement nouveau, de l'Acide sébacique ; par M. Wagner (2).

L'auteur a obtenu une petite quantité d'acide sébacique en traitant l'essence de rue par l'acide nitrique. Après avoir

(1) On admet généralement le nombre 32 pour l'équivalent du phosphore. D'après M. Schrœtter, cet équivalent serait 31. Au reste, M. Brodie est d'avis que ce sujet réclame de nouvelles recherches.

(2) *Journal für prakt. Chemie*, tome VII, page 435.

fait bouillir le mélange pendant plusieurs jours, en ayant soin de cohober de temps en temps et d'ajouter de l'acide nitrique, il a trouvé dans la cornue deux couches distinctes. La couche inférieure était jaunâtre, formée par l'excès d'acide nitrique, et tenait en suspension des flocons blancs abondants. La couche supérieure était brune et renfermait un mélange d'essence non attaquée et de produits d'oxydation. Elle a été mélangée avec de l'alcool, et cette solution alcoolique a exhalé, au bout de quelques jours, l'odeur de l'éther pélargonique (œnanthique). On sait, en effet, que M. Gerhardt a signalé l'acide pélargonique parmi les produits d'oxydation de l'essence de rue. D'après M. Wagner, cet acide se forme en si grande quantité dans la réaction dont il s'agit, que cette réaction peut être utilisée par la préparation en grand de l'éther pélargonique, remarquable par une odeur prononcée de coings.

La liqueur nitrique renfermant les flocons blancs a été évaporée au bain-marie et a laissé une masse blanche d'apparence grasse. Cette matière, purifiée par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, possédait, d'après M. Wagner, les caractères de l'acide sébacique.

Sur le Fluorure d'antimoine; par M. Flückiger (1).

L'auteur a préparé le fluorure d'antimoine par la méthode de Berzelius, en dissolvant l'oxyde d'antimoine dans l'acide fluorhydrique et en évaporant lentement la solution entre 70 et 90 degrés. Il a obtenu ainsi des octaèdres rhomboïdaux ou des tables rhomboïdales; par une évaporation plus rapide, on obtient des prismes, et lorsqu'on évapore très-rapidement en présence d'un excès d'acide, il se forme de petites paillettes. Ces cristaux renferment 68,38 pour 100 d'antimoine, résultat qui conduit à la formule

$$Sb F^3.$$

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXVII, page 245.

Ils ne fument pas à l'air, mais ils en attirent l'humidité en se décomposant. Ils se dissolvent facilement dans l'eau sans la troubler; mais lorsqu'on évapore la solution, elle laisse déposer une poudre blanche, à moins qu'elle ne renferme un excès d'acide. Le fluorure d'antimoine se volatilise sans décomposition lorsqu'on le chauffe à l'air; distillé en vase clos, il laisse un résidu.

L'auteur a préparé quelques fluorures doubles, combinaisons de fluorure d'antimoine et de fluorures alcalins. Il obtient le fluorure double d'antimoine et de potassium $2KF + SbF^3$, en dissolvant dans un excès d'acide fluorhydrique, un mélange de 153 parties d'oxyde d'antimoine et de 200 parties de carbonate de potasse. Ce fluorure double cristallise en petites paillettes styptiques, solubles à 13 degrés dans 9 parties d'eau, et dégageant de l'acide fluorhydrique lorsqu'on les expose à l'air humide. Un autre fluorure double se forme lorsqu'on dissout dans l'acide fluorhydrique équivalents égaux de carbonate de potasse et d'oxyde d'antimoine. Cette combinaison cristallise en octaèdres rhomboïdaux et renferme $KF + SbF^3$.

M. Flückiger a préparé, en outre, le fluorure double d'antimoine et de sodium $2NaF + SbF^3$, cristallisable en prismes rhomboïdaux, le fluorure double d'antimoine et de lithium $2LiF + SbF^3$, et le fluorure double d'antimoine et d'ammonium $2AzH^4F + SbF^3$.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

De l'influence du milieu ambiant sur l'échauffement produit par les courants voltaïques; par M. Grove (1).

Dans des recherches sur l'application de l'électricité à l'éclairage des mines, M. Grove a été conduit à observer le phénomène suivant :

Si un fil métallique, librement exposé à l'air atmosphérique, est porté au rouge par le passage d'un courant voltaïque, on détruit immédiatement l'incandescence en posant sur le fil une cloche pleine d'hydrogène.

Les expériences décrites dans la présente Note ont eu pour objet de rechercher si cette influence remarquable appartient à d'autres gaz qu'à l'hydrogène, et d'en déterminer la valeur par quelques mesures. A cet effet, M. Grove a pris deux tubes de verre de 38 millimètres de longueur sur $7^{mm},6$ de diamètre, qu'il a fermés à leurs extrémités par des bouchons de liége que traversaient des fils de cuivre; entre les extrémités de ces fils de cuivre, il a fixé à l'intérieur de chaque tube un fil de platine recourbé en hélice, de 94 millimètres de longueur et $0^{mm},3$ de diamètre. Il a rempli l'un des tubes d'oxygène, l'autre d'hydrogène, et il les a plongés séparément dans deux vases de verre de même grandeur contenant chacun 93 grammes d'eau. Ensuite il a établi des communications métalliques de manière à introduire à la fois les deux fils de platine dans le circuit d'une pile de Grove de 8 éléments, et il a observé l'élévation de

(1) *Philosophical Magazine*, 3e série, tome XXXV, p. 114; juillet 1849.

température des deux masses d'eau où plongeaient les tubes. Au commencement de l'expérience, la température de l'eau était de 15°,5 centigrades dans les deux vases; au bout de cinq minutes, elle était de 27°,2 dans le vase qui contenait le tube à oxygène, et seulement de 21°,1 dans le vase qui contenait le tube à hydrogène. L'expérience fut recommencée en conservant l'un des tubes plein d'hydrogène et introduisant successivement différents gaz dans l'autre tube. La température initiale de l'eau étant toujours de 15°,5, la température finale fut, dans toutes les expériences, à peu près égale à 21 degrés dans l'eau qui environnait le tube à hydrogène; dans l'eau qui environnait le deuxième tube, l'élévation de température fut variable avec la nature du gaz, de la manière suivante (1) :

Azote.............	27°,5	Hydrogène...	20°,8
Acide carbonique...	26,7	Hydrogène...	21,4
Oxyde de carbone...	26,4	Hydrogène...	21,1
Gaz oléfiant........	24,7	Hydrogène...	21,4

Dans une autre série d'expériences, l'hydrogène sulfuré fut comparé avec l'oxygène et l'hydrogène; la température initiale étant toujours de 15°,5, la température finale eut les valeurs suivantes :

Oxygène..........	30,0	Hydrogène...	26,1
Hydrogène sulfuré..	24,4	Hydrogène...	27,5

La vapeur d'éther agit à peu près comme l'hydrogène.

Note sur les observations de M. Grove relatives à l'influence que le milieu ambiant exerce sur l'incandescence voltaïque;
par M. Clausius (2).

L'explication des observations de M. Grove a été indiquée par M. Poggendorff, à l'époque où ces observations fu-

(1) Les nombres écrits sur une même ligne ont été obtenus dans la même expérience.

(2) *Poggendorff's Annalen,* tome LXXXVII, page 501 ; décembre 1852.

rent publiées. L'inégal pouvoir refroidissant des deux gaz ne permet pas aux deux fils de platine de s'échauffer également; or, la résistance des métaux augmentant avec la température, celui des deux fils qui s'échauffe le plus devient aussi le plus résistant, et, par conséquent, le courant voltaïque, en le traversant, dégage une plus grande quantité de chaleur. De là, l'inégale élévation de température des deux petits calorimètres dont les deux fils font partie.

En approfondissant cette explication et cherchant à la traduire en nombres, M. Clausius est arrivé à des conséquences intéressantes.

La quantité de chaleur dégagée pendant l'unité de temps par un courant constant qui traverse un fil métallique, peut être représentée par la formule de M. Joule :

$$Q = A\,ri^2,$$

où A représente une constante, r la résistance du fil, i l'intensité du courant. D'autre part, la résistance du fil, croissante avec la température, peut être représentée, dans le cas du platine, par

$$r = r_0\,(1 + 0{,}0023\,t)\ (^*),$$

et, en général, par

$$r = r_0\,(1 + kt).$$

On a donc, en définitive,

$$Q = Ar_0 i^2 (1 + kt).$$

Si l'on suppose que la température du calorimètre soit constante et égale à zéro (comme cela aurait lieu dans le cas d'un calorimètre de glace), si, de plus, on néglige les petites variations qu'éprouve la chaleur spécifique du platine

(*) M. Clausius obtient cette formule par une discussion comparative des résultats obtenus par M. Edmond Becquerel et par M. Lenz dans leurs recherches sur la conductibilité des métaux.

lorsque sa température s'élève, on pourra représenter la chaleur perdue pendant l'unité de temps par le fil de platine, lorsque sa température est constante, au moyen de la formule de Dulong :

$$Q' = m(a^t - 1) + nt^b.$$

Les valeurs absolues de m et de n dépendent de la masse et des dimensions du fil de platine; mais leur rapport en est indépendant et peut se calculer à l'aide des expériences de Dulong, si l'on admet que le pouvoir rayonnant du platine ne diffère pas sensiblement de celui de l'argent, qui est le seul métal que Dulong ait soumis à l'expérience. On obtient ainsi les valeurs suivantes de $\frac{n}{m}$:

Dans l'acide carbonique.....	0,0220
Dans l'air................	0,0227
Dans le gaz oléfiant........	0,0305
Dans l'hydrogène..........	0,0784

Désignant en général cette valeur par p, on a

$$Q' = m(a^t - 1 + pt^b).$$

L'équilibre de température s'établit lorsqu'on a $Q = Q'$, c'est-à-dire

$$\frac{A}{m} i^2 r_0 (1 + kt) - a^t + 1 - pt^b = 0.$$

Cette équation détermine la température t qu'un courant d'intensité donnée peut communiquer au fil que l'on considère. On voit aisément que cette température est d'autant moins élevée, et la quantité de chaleur dégagée d'autant moins considérable, que le nombre p est plus grand. Or, on voit, par le tableau précédent, que le nombre p est plus grand pour l'hydrogène que pour le gaz oléfiant, et plus grand pour le gaz oléfiant que pour l'air atmosphérique; d'autre part, les expériences de M. Grove démontrent que l'échauffement d'un fil de platine est plus grand dans l'air

atmosphérique que dans le gaz oléfiant, et plus grand dans le gaz oléfiant que dans l'hydrogène. Ainsi, pour ces trois gaz, l'accord de l'expérience et de la théorie est tout à fait satisfaisant. Au contraire, en comparant l'acide carbonique avec l'air atmosphérique, une contradiction est manifeste; mais la différence des pouvoirs refroidissants de ces gaz est si peu de chose, et les effets qu'ils produisent dans les expériences de M. Grove sont si voisins, qu'on ne peut attacher aucune importance à ce résultat : il est probable que le défaut de précision des expériences suffit à l'expliquer.

M. Clausius remarque d'ailleurs que, si les principes généraux de l'explication précédente sont incontestables, les formules ont quelque chose d'hypothétique et ne peuvent être considérées comme vraies qu'à des températures inférieures à 300 degrés. Il fait même voir qu'on peut démontrer, par les expériences de M. Grove, que la formule donnée par Dulong pour représenter le rayonnement des corps est complétement inexacte à des températures élevées. En effet, si l'on compare les expériences sur l'azote et sur l'hydrogène, on voit que le fil de platine s'est élevé jusqu'au rouge-blanc, par conséquent au moins jusqu'à 1000 degrés, et que, dans l'hydrogène, il n'a pas rougi, ce qui indique une température inférieure à 500 degrés. Les quantités de chaleur dégagées ont été, d'après les indications des calorimètres, dans le rapport de 2,26 à 1. Mais il résulte des formules précédentes que, si l'on appelle t_1 et t_2 les températures des deux fils, ces quantités doivent être, entre elles, comme les expressions

$$a^{t_1} - 1 + p_1 t_1^b \quad \text{et} \quad a^{t_2} - 1 + p_2 t_2^b.$$

Or, en prenant même pour t_1 et t_2 les valeurs les moins différentes possibles 1000 et 500, le rapport des deux expressions précédentes est égal à 10,6, et il augmente très-rapidement, si l'on donne à t_1 une plus grande et à t_2 une plus petite valeur. Ce désaccord complet ne permet pas de

supposer que la formule $a^t - 1$ représente l'effet du rayonnement à de hautes températures.

Mémoire sur la direction du courant d'induction développé par une décharge d'électricité ordinaire ; par M. Buff (1).

Après avoir rappelé la découverte de Henry et les observations des principaux physiciens qui se sont occupés de la décharge induite, M. Buff s'exprime comme il suit (2) :

« M. Verdet a fait usage d'une méthode nouvelle ; il a fait passer la décharge induite à travers une dissolution d'iodure de potassium où plongeaient deux fils de platine. Si, dans la décharge induite, le mouvement de l'électricité avait une direction unique, les fils de platine devaient se polariser et produire un courant lorsqu'on les mettrait en communication avec le galvanomètre. Mais s'il y avait dans la décharge induite deux décharges successives de directions opposées, mais formées de quantités égales d'électricité, il ne pouvait y avoir de polarisation. En réalité, aucun effet ne s'est montré lorsque le circuit induit a été un circuit fermé. Mais si ce circuit était interrompu quelque part par une couche d'air, de telle façon qu'il se produisît une étincelle, il se développait une polarisation très-sensible, croissante avec la longueur de l'étincelle, et indiquant une direction de la décharge induite, semblable à celle de la décharge principale. M. Verdet a conclu de là que la décharge induite se composait de deux décharges égales en quantité, mais de directions opposées, et que la vitesse (par conséquent l'intensité rapportée à l'unité de temps) de la décharge directe était supérieure à celle de la décharge inverse.

---

(1) *Annalen der Chemie und der Pharmacie*, tome LXXXVI, page 293 ; juillet 1853.

(2) On comprendra, en lisant le travail de M. Buff, pourquoi nous avons cru devoir en traduire les fragments principaux, au lieu d'en faire une analyse. (V.)

» M. Verdet a étudié de la même manière la décharge tertiaire (1). Il n'a pas trouvé non plus de polarisation sensible lorsque le circuit tertiaire a été entièrement continu. Lorsqu'il y a eu une interruption dans ce circuit, les fils de platine se sont polarisés, de manière à indiquer la prédominance d'une décharge opposée à la décharge principale.

» ..... Il m'a paru qu'il y aurait de l'intérêt à répéter ces expériences. J'ai procédé de la manière suivante :

» Deux lames étroites de platine, qu'on avait platinées afin de les rendre aussi homogènes que possible, plongeaient dans de l'acide sulfurique étendu et très-pur. Lorsqu'on les faisait communiquer avec les extrémités d'un galvanomètre à fil très-long, il n'y avait aucune déviation de l'aiguille.

» L'appareil d'induction était formé de deux fils de cuivre A et B, recouverts de soie, ayant chacun $0^{mm},4$ de diamètre : la longueur du fil A était de 4 mètres, celle du fil B de $6^{m},5$. Ils étaient enroulés tous les deux dans le même sens autour de deux tubes qui pouvaient facilement entrer l'un dans l'autre. Le fil A faisait 138 spires, le fil B 160 spires. La distance de 2 spires consécutives était d'environ 3 millimètres.

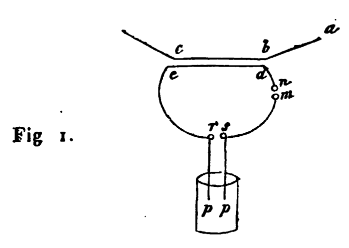
» Pour produire la décharge inductrice, j'employais, au lieu d'une bouteille de Leyde, le conducteur positif d'une machine électrique ordinaire, ce qui me permettait d'obtenir rapidement toute une série de décharges avec des distances explosives variables. A une distance convenable du conducteur se trouvait une boule métallique isolée, à laquelle était fixée l'extrémité du fil A; l'autre extrémité du même fil communiquait immédiatement avec le conducteur négatif de la machine. Les extrémités du fil B communi-

(1) M. Buff appelle *décharge tertiaire* ce que nous avons appelé dans notre Mémoire *décharge induite du second ordre*, suivant l'usage généralement adopté en France. Les expressions *décharge secondaire* et *décharge induite du premier ordre* sont pareillement synonymes. (V.)

quaient avec l'appareil de polarisation. Cette communication pouvait, d'ailleurs, être rapidement supprimée et remplacée par une communication de l'appareil de polarisation avec le galvanomètre.

» Les résultats ont été les mêmes que M. Verdet avait décrits dans son Mémoire. Le circuit induit étant complétement fermé, les plaques de platine ne se polarisaient pas, même lorsque la distance explosive de la décharge inductrice s'élevait jusqu'à 35 millimètres. Si le circuit était interrompu, il se produisait une polarisation sensible dans le sens d'une décharge induite dirigée comme la décharge principale. Je suis parvenu à renverser le sens de la polarisation, en disposant l'expérience de façon qu'une partie de la décharge dût passer sous forme d'étincelle entre deux boules voisines *r* et *s*, au lieu de passer par le liquide.... Le circuit induit étant interrompu en *nm*, *fig.* 1, et l'appareil de polarisation étant en *pp*, pour une certaine distance des boules *r* et *s*, la polarisation indiquait une décharge dirigée comme la décharge principale. Si l'on rapprochait les boules *r* et *s*, de manière qu'une étincelle vînt à partir entre

Fig 1.



les deux, le sens de la polarisation était changé. Si l'on rapprochait encore les deux boules, la polarisation devenait moins forte, disparaissait et reprenait ensuite sa direction primitive (1).

(1) M. Buff annonce qu'il a obtenu les mêmes résultats en supprimant l'appareil de polarisation et faisant communiquer immédiatement le fil induit avec le galvanomètre.

» Ainsi, il y avait évidemment deux décharges, toutes les deux capables de traverser, sous forme d'étincelle, une petite interruption du circuit; mais la décharge directe avait la plus grande intensité et, par conséquent, franchissait plus facilement l'interruption; elle exerçait donc une action prédominante, à moins qu'elle ne passât en grande partie par l'étincelle produite entre les boules *r* et *s*.

» Les phénomènes de polarisation produits dans le circuit tertiaire se sont montrés les mêmes que dans les expériences de M. Verdet.... Je n'ai pu changer le sens de la polarisation en employant le même artifice qui m'avait réussi dans le sens du circuit secondaire : j'en ai seulement fait diminuer l'intensité. »

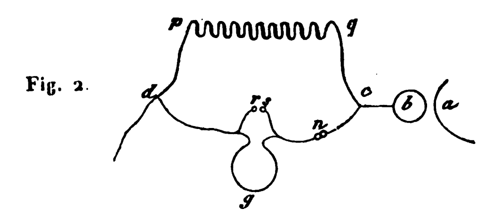
Dans les expériences qui viennent d'être décrites, la résistance du circuit induit était très-considérable, à cause de la présence d'un appareil de polarisation (1). M. Buff a pensé qu'il serait intéressant de rechercher si les phénomènes ne changeraient pas lorsqu'on n'introduirait que de faibles résistances dans le circuit induit, c'est-à-dire lorsqu'on se rapprocherait des circonstances où s'est placé M. Riess dans ses expériences sur l'échauffement produit par la décharge induite. A cet effet, il a fait usage d'un galvanomètre composé seulement de 30 spires de gros fil. Les phénomènes, ainsi qu'il était naturel de s'y attendre, ont été exactement les mêmes que dans le cas où le circuit induit était très-résistant, et il nous paraît inutile de donner les détails des expériences; mais la même méthode a permis à M. Buff d'exécuter des recherches intéressantes sur l'induction qui se produit dans le circuit de la décharge principale. Nous allons en donner une analyse.

Un fil de cuivre de 4 mètres de longueur et $0^{mm},4$ de dia-

(1) Ou d'un galvanomètre à long fil, lorsqu'on employait directement le galvanomètre.

mètre faisait 138 tours sur un tube de verre *pq*, *fig.* 2, et communiquait, par une extrémité, avec la boule *b*, voisine

Fig. 2.



du conducteur positif de la machine électrique; par l'autre extrémité avec le conducteur négatif.

Un second fil *cgd* communiquait également avec la boule *b* et avec le conducteur négatif, mais présentait une interruption entre les deux boules marquées *n* sur la figure; en *g* se trouvait un galvanomètre, et des extrémités de ce galvanomètre partaient deux fils terminés par des boules de platine *r* et *s*. Le galvanomètre était, d'ailleurs, formé de deux fils de cuivre, recouverts de soie, de 1 millimètre de diamètre chacun, et enroulés ensemble sur le cadre seulement trente fois.

Les boules *n* étant en contact l'une de l'autre, le fil *cpqd* étant supprimé et la boule *b* étant amenée au contact de la machine, le passage continu de l'électricité à travers le galvanomètre ne produisait qu'une déviation de 5 degrés. En replaçant le fil *cpqd*, on établissait une dérivation, de façon que l'électricité ne passait pas tout entière à travers le galvanomètre, et la déviation de l'aiguille était réduite à 4 degrés. Dans ces conditions, l'électricité se déchargeant d'une manière à peu près constante, il ne pouvait se produire de phénomènes d'induction. Il n'en était plus de même lorsque la boule *b* était éloignée de la machine; la décharge se faisait par étincelles d'une manière discontinue, et comme chaque décharge, individuellement, était évidemment composée d'une période d'intensité croissante et d'une période d'intensité décroissante, il y avait lieu de penser qu'il se

produisait deux inductions successives dans le circuit principal lui-même.

L'expérience a confirmé cette manière de voir. La distance de la boule *b* au conducteur étant de 7 millimètres, et le fil *cpqd* étantsupprimé, la décharge, en traversant le multiplicateur, produisait une déviation de 5 degrés. En remettant le fil *cpqd*, on ne laissait plus passer qu'une fraction (environ les $\frac{4}{5}$) de la décharge principale, et cependant la déviation, bien loin de diminuer, s'élevait à 11 degrés. Elle atteignait même 15 degrés, lorsque les deux boules *r* et *s* étaient assez voisines l'une de l'autre pour qu'il se produisît une étincelle. Au contraire, si l'on supprimait les fils latéraux *r* et *s*, et si l'on séparait les boules *n* par un intervalle à peu près égal à l'épaisseur d'une feuille de papier, la déviation de l'aiguille changeait de sens et devenait égale à — 6 degrés.

Ces phénomènes s'expliquent sans difficulté de la manière suivante : Les deux extra-courants que produit l'induction de l'hélice *pq* sont égaux en quantité, mais inégaux en vitesse et opposés en direction. L'extra-courant direct a la plus grande tension et prédomine, en conséquence, lorsqu'il y a une interruption en *n*; de là, la déviation négative de l'aiguille, laquelle indique évidemment un courant qui, dans la portion *pq* du circuit, a la même direction que le courant inducteur. Lorsque les boules *n* sont en contact, les effets des deux extra-courants se compensent. Mais si l'on rapproche l'une de l'autre les boules *r* et *s*, une portion de l'extra-courant direct passe à travers ces deux boules sous forme d'étincelle, et l'extra-courant inverse, devenu prédominant dans le galvanomètre, produit une déviation positive. Enfin, lors même que la distance des boules *r* et *s* est trop grande pour qu'il y ait étincelle, il peut arriver qu'une partie de l'extra-courant direct passe à travers la soie qui recouvre le fil galvanométrique sans agir sur l'aiguille aimantée, et qu'en conséquence l'effet de l'extra-courant inverse devienne prédominant.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. OCTOBRE 1853.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL À MIDI	VENTS À MIDI.
1	751,93	+17,3		751,68	+18,9		751,31	+19,7		751,89	+12,7		+20,1	+10,2	Pluie................	O. N. O.
2	751,76	+11,2		756,28	+10,3		756,44	+ 8,4		757,31	+ 7,8		+11,0	+ 8,0	Couvert..............	N. O.
3	758,73	+10,0		759,14	+11,9		760,01	+10,8		760,89	+ 4,2		+12,0	+ 4,3	Pluie..............	N. O.
4	761,88	+10,1		760,42	+12,8		758,48	+13,2		755,86	+ 8,9		+13,2	+ 0,9	Beau................	E. S. E.
5	747,62	+10,1		745,64	+11,1		744,41	+12,7		744,01	+11,6		+12,9	+ 7,7	Pluie................	S.
6	743,23	+12,2		742,85	+15,5		742,88	+14,5		743,70	+10,2		+15,7	+10,6	Couvert..............	S. S. O.
7	745,87	+11,1		745,21	+16,7		744,83	+14,5		745,05	+11,6		+16,9	+ 9,2	Couvert..............	S. S. E.
8	746,74	+14,4		746,99	+15,4		746,45	+15,9		747,97	+10,4		+16,5	+11,7	Couvert..............	E. N. E.
9	749,91	+ 9,4		749,31	+14,8		748,33	+15,4		749,03	+11,2		+15,8	+ 8,3	Éclaircies............	S. E.
10	749,71	+10,2		749,30	+14,8		749,17	+16,1		750,23	+11,3		+16,5	+ 7,8	Nuageux..............	N. O.
11	750,15	+14,0		749,91	+16,3		749,41	+16,4		748,95	+11,8		+16,9	+10,5	Couvert..............	S.
12	749,15	+12,5		748,91	+15,4		748,14	+15,9		749,21	+10,8		+16,0	+11,0	Éclaircies............	S. S. E.
13	751,04	+13,8		750,98	+16,8		750,57	+17,7		752,35	+11,0		+18,2	+ 8,7	Nuageux..............	S. S. E.
14	752,72	+11,8		751,20	+16,0		750,84	+17,0		751,97	+11,7		+17,4	+ 7,5	Brouillard............	O. S. O.
15	753,37	+12,8		753,15	+13,5		751,95	+14,2		750,57	+11,5		+14,8	+11,0	Très-nuageux........	S.
16	745,49	+13,2		744,25	+15,2		743,35	+16,8		745,36	+11,2		+17,4	+ 8,9	Éclaircies............	S. S. O.
17	744,38	+10,8		741,56	+11,0		740,93	+12,7		740,15	+ 9,5		+13,9	+ 7,3	Pluie..................	S. fort.
18	739,90	+10,2		742,17	+12,4		744,44	+11,3		745,27	+ 8,7		+12,8	+ 9,3	Couvert..............	O. N. O.
19	738,75	+ 9,8		737,88	+10,6		735,93	+13,0		736,80	+11,4		+13,2	+ 7,2	Pluie................	S. S. E.
20	742,30	+12,0		745,45	+13,8		749,67	+13,2		755,30	+10,9		+14,2	+11,5	Pluie................	O.
21	760,71	+ 9,1		760,04	+14,2		759,68	+14,3		759,95	+11,0		+15,2	+ 9,1	Nuageux..............	S.
22	760,48	+11,6		760,48	+15,9		760,80	+15,6		761,92	+11,2		+16,4	+ 9,0	Nuageux..............	S. E.
23	763,12	+10,0		762,82	+15,4		762,49	+17,0		763,24	+11,2		+17,2	+ 7,1	Beau..................	S. E.
24	761,12	+11,8		759,77	+16,0		758,02	+19,3		757,07	+13,0		+19,7	+ 6,5	Beau..................	S. E.
25	755,96	+15,2		755,62	+19,1		755,55	+19,5		755,34	+13,9		+21,1	+ 9,4	Beau..................	S. S. E.
26	753,33	+12,0		752,47	+17,6		751,85	+18,9		752,09	+14,4		+19,5	+10,5	Vaporeux..............	S. S. E.
27	751,19	+14,9		750,68	+20,1		750,14	+20,4		750,17	+15,0		+20,9	+12,9	Beau..................	S. E. fort.
28	750,61	+14,1		751,76	+15,1		752,13	+15,4		753,89	+12,5		+15,6	+13,9	Couvert..............	S. S. O.
29	757,08	+11,5		757,12	+14,0		757,47	+14,3		759,10	+10,3		+14,3	+ 8,9	Couvert..............	O. S. O.
30	760,37	+ 9,8		760,32	+13,0		759,62	+13,8		760,10	+11,0		+14,8	+ 5,8	Nuageux..............	S. S. O.
31	759,85	+ 8,4		759,31	+11,2		759,25	+12,3		758,73	+ 8,3		+13,1	+ 8,0	Éclaircies............	E.
1	750,69	+11,6		751,68	+14,2		750,23	+14,1		750,59	+10,0		+15,1	+ 8,5	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	746,72	+12,1		746,55	+14,1		746,52	+14,8		747,59	+10,8		+15,5	+ 9,3	... Moy. du 11 au 20	Cour. 5,49
3	757,62	+11,7		757,31	+15,6		757,00	+16,5		757,42	+12,0		+17,1	+10,1	... Moy. du 21 au 31	Terr. 4,82
	751,87	+11,8		752,02	+14,7		751,44	+15,2		755,77	+11,0		+15,9	+ 9,3	...Moyenne du mois..... + 12°,6	

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XXXIX. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

Pl. I. — Mémoire sur le dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux. — Recherches sur la transmission de l'électricité au travers des gaz à des températures élevées.

ERRATA.

Page 144, ligne 18, *au lieu de* $= \log m$ *lisez* $= \mathrm{A} \log m$.

Page 145, ligne 3 en remontant, *au lieu de* $\left(\frac{r}{m} - 1\right)^{\frac{4}{3}}$ *lisez* $\left(\frac{r}{m} - 1\right)^{\frac{1}{2}}$.

Page 150, ligne 4 en remontant, *au lieu de* entières *lisez* extrêmes.

Page 154, ligne 5 en remontant, *au lieu de* — 0,053 *lisez* — 0,0053.

Page 156, ligne 4 en remontant, *au lieu de* opérations *lisez* équations.

Page 157, ligne 6 en remontant, *au lieu de* hydrogène *lisez* oxygène.

Page 158, ligne 16, *au lieu de* mesure *lisez* mercure.

Page 158, ligne 11 en remontant, *au lieu de* $\frac{V}{m}$ *lisez* $\frac{r}{m}$.

Page 253, ligne 17, *au lieu de* au carré de *lisez* à.

FIN DE LA TABLE DU TOME TRENTE-NEUVIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

